

تولید هیدروژن با استفاده از فناوری نوین راکتورهای غشایی خورشیدی

علی خسروانی^۱، رحمان زینالی^۱، کامران قاسم زاده^{۱*}

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران

دریافت: ۹۴/۵/۷ پذیرش: ۹۴/۱۰/۱

چکیده

سوخت‌های فسیلی منابع انرژی رو به زوالی هستند که جامعه رو به توسعه انسانی را در آینده دچار کمبود سوخت می‌سازد. لذا در سال‌های اخیر، از جمله انرژی‌های مطرح، انرژی الکتریکی تولید شده به‌وسیله سامانه پیل‌های سوختی است، که به دلیل بازدهی بالا و عدم آلاینده‌گی محیط زیست در حال حاضر راه حل مناسبی جهت عبور از تنگنای انرژی و آلودگی محیط زیست می‌تواند به شمار رود. این در حالی است که تلاش‌ها برای تولید هیدروژن از منابع تجدیدپذیر در سطحی وسیع‌تر، صورت می‌گیرند. در این میان در دهه اخیر، فناوری نوین راکتور غشایی خورشیدی به عنوان یکی از راهکارهای موثر تولید هیدروژن طرح شده است. لذا هدف مقاله حاضر، ابتدا بررسی اجمالی و مطالعه انواع روش‌های تولید هیدروژن و بیان مزایا و معایب هر یک از روش‌ها بوده و سپس معرفی فناوری نوین راکتور غشایی خورشیدی و پتانسیل‌های این فناوری در تولید هیدروژن خواهد بود.

کلمات کلیدی: تولید هیدروژن، راکتورهای غشایی خورشیدی، انرژی‌های تجدیدپذیر

مقدمه

امروزه با توجه به افزایش روزافزون جمعیت و نیاز به انرژی و در کنار آن نیاز قابل توجه به مواد غذایی بحث تولید انرژی و منحصراً تولید هیدروژن به یکی از مباحث موردعلاقه و بروز برای محققان تبدیل شده است [۱].

از جمله کاربردهای هیدروژن می‌توان به گوگردزایی^۱ از گاز طبیعی، سنتز آمونیاک^۲ و سنتز متانول^۳ و استفاده به عنوان سوخت در پیل‌های سوختی^۴ اشاره کرد [۲].

سالانه در حدود ۴۰ میلیون تن گاز گلخانه‌ای ناشی از سوخت‌های فسیلی وارد اتمسفر می‌شود [۳]. برای به حداقل رساندن این آلودگی‌ها باید مصرف سوخت‌های فسیلی را تا حد زیادی کنترل کرد. به همین منظور

*Email: Kamran.ghasemzadeh@uut.ac.ir

¹ Desulfurization

² Ammonia Synthesis

³ Methanol Synthesis

⁴ Fuel Cells

دانشمندان مطالعات گسترده‌ای را برای بهره‌برداری از منابع انرژی‌های تجدیدپذیر انجام داده‌اند [۲]. انرژی خورشیدی یکی از مستعدترین منابع انرژی‌های تجدیدپذیر برای بهره‌برداری در زمینه‌های مختلف به شمار می‌رود.

از طرفی باتوجه به نیاز روزافزون به مواد غذایی و استفاده از هیدروژن در صنایع غذایی، نیاز به تولید هیدروژن در مقیاس بالا افزایش یافته است. از آنجاییکه تولید هیدروژن با روشهای مرسوم سبب به وجود آمدن آلودگی‌های بسیاری از جمله تخریب لایه ازن، باران‌های اسیدی، تولید بیش از حد گازهای گلخانه‌ای و به تبع آن افزایش دمای کره‌ی زمین می‌شود. از این رو تولید هیدروژن توسط روش‌های پاک یا به عبارتی با روش‌های سبز اهمیت بیشتری یافته است [۴]. اگرچه انتخاب روش مناسب برای تولید هیدروژن بر مبنای محدودیت‌های موجود از قبیل تامین خوراک اولیه، فناوری تولید، بازار فروش و غیره می‌تواند متفاوت باشد [۵]. در این میان، یکی از روش‌های نوین تولید هیدروژن، فناوری‌های نوین راکتورهای غشایی خورشیدی به شمار می‌رود. لذا، در ادامه به بررسی جزئیات انواع روش‌های تولید هیدروژن پرداخته شده و پس از آن فناوری‌های نوین راکتورهای غشایی به‌ویژه با تاکید بر بهره‌گیری از منبع گرمایی خورشیدی مورد بحث قرار خواهد گرفت.

انواع روش‌های تولید هیدروژن

بسیاری از مواد موجود در طبیعت شامل هیدروژن هستند. در بین این مواد آب فراوان‌ترین منبع دارای هیدروژن است. همچنین هیدروژن می‌تواند از سوخت‌های فسیلی، توده‌های زیستی و سولفید هیدروژن استخراج شود [۲]. از طرفی هیدروژن می‌تواند به عنوان یک سوخت پاک برای تولید انرژی در پیل‌های سوختی استفاده شود. پیش‌بینی می‌شود هیدروژن در آینده به دلیل ارزش حرارتی بالایی که این سوخت ارزشمند دارد، به عنوان سوخت اصلی برای تولید انرژی مورد استفاده قرار گیرد [۳]. لذا در جدول ۱ مقایسه‌ای از ارزش حرارتی سوخت هیدروژن در مقایسه با دیگر سوخت‌های متداول به عمل آمده است.

جدول ۱. مقایسه ارزش حرارتی سوخت‌های مختلف [۳]

سوخت	ارزش حرارتی $\frac{MJ}{kg}$
هیدروژن	۱۲۰
گاز مایع	۵۴
پروپان	۵۰
بنزین	۴۶

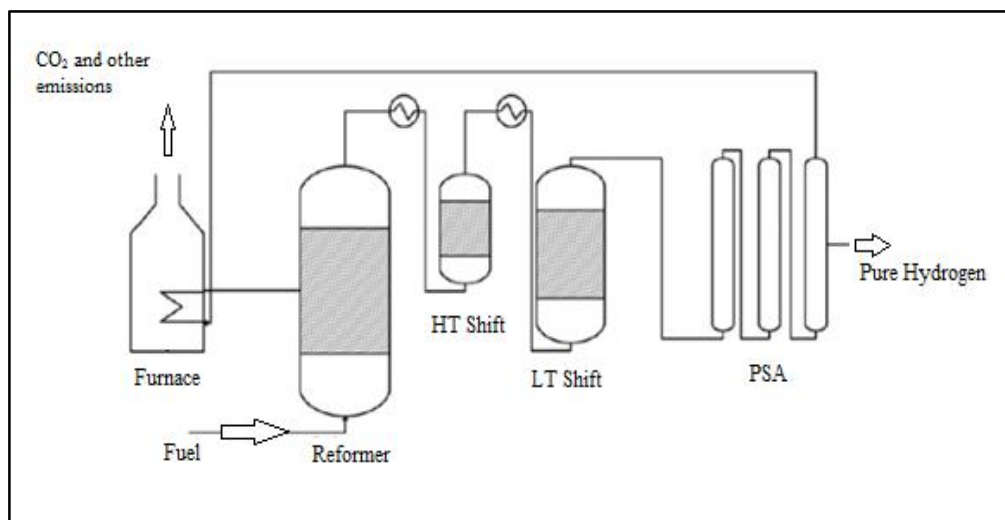
این در حالی است که روش‌های تولید هیدروژن را می‌توان به دو دسته کلی تولید هیدروژن از منابع تجدیدناپذیر (روش‌های معمول) و تولید هیدروژن از منابع تجدیدپذیر (روش‌های پاک) تقسیم کرد که در ادامه به بررسی آنها پرداخته می‌شود.

تولید هیدروژن توسط منابع انرژی تجدیدناپذیر

امروزه در حدود ۹۵٪ هیدروژن تولیدی توسط منابع انرژی تجدیدناپذیر تولید می‌شوند [۴] که در ادامه به بررسی این نوع از روش‌های تولید هیدروژن پرداخته شده است.

تولید هیدروژن توسط فرایند ریفورمینگ با بخار آب

به طور معمول، هیدروژن از طریق ریفورمینگ بخار هیدروکربن‌هایی نظیر متان، نفت، نفتا، متانول و اتانول تولید می‌شود. اما در صنعت معمولاً گاز طبیعی به عنوان خوراک مورد استفاده قرار می‌گیرد که در راکتورهای بسترت ثابت چند لوله‌ای تولید می‌گردد (بیش از ۸۰ درصد) [۵]. ریفورمینگ متان که در دهه ۱۹۳۰ توسعه یافت، مهم‌ترین و اقتصادی‌ترین فرآیند صنعتی برای تولید هیدروژن است. به منظور تولید هیدروژن خالص، چند فرایند جداسازی صورت می‌گیرد، زیرا هیدروژن مورد نیاز برای تولید انرژی در پیل‌های سوختی باید دارای خلوص بالایی باشند، به همین دلیل در فرایند ریفورمینگ با بخار آب با درجه حرارت نسبتاً بالا، پس از واحد جداسازی (عمدتاً جذب با نوسانات فشار^۱) همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است هیدروژن تقریباً خالص حاصل می‌گردد. البته تعداد زیاد مراحل فرآیندی، کارایی سیستم را کاهش می‌دهند و باعث پایین آمدن صرفه‌ی اقتصادی فرایند می‌شوند [۶].



شکل ۱. تولید هیدروژن طی فرایند ریفورمینگ گاز طبیعی [۶]

^۱ PSA

ریفورمینگ با بخار آب هیدروکربن‌ها نیاز به منبع حرارت خارجی دارد. این فرایند گرماگیر است، اما میزان حرارت مصرفی وابسته به مواد اولیه‌ی هیدروکربنی است. برای تامین انرژی موردنیاز فرایند می‌توان از روش‌های مختلفی استفاده کرد. به طور کلی دمای فرآیندی ۷۰۰ الی ۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار ۱۵ الی ۳۰ اتمسفر لحاظ می‌گردد. معمولاً نیکل یا آلومینیوم (آلومینا) به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷]. استفاده از کاتالیست، تا حدی سبب تولید هیدروژن با غلظت بالا و کارایی مناسب می‌شود اما باید در نظر گرفت که مدت زمان مورد نیاز برای راه‌اندازی این فرآیند زیاد است [۸].

با توجه به گزارشات معتبر ارائه شده از سازمانهای جهانی، با استفاده از این روش حدود ۱۰۰,۰۰۰ تن در سال هیدروژن تولید می‌شود [۱].

تولید هیدروژن توسط فرایند اکسیداسیون جزئی

در فرآیند اکسیداسیون جزئی^۱، هیدروکربن از طریق احتراق یا سوختن به هیدروژن تبدیل می‌کند [۵، ۸]. البته آنتالپی واکنش به نوع هیدروکربن وابسته است. به طور کلی فرایند اکسیداسیون جزئی‌گرمازا بوده و عموماً درجه حرارت واکنش بین ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد [۸]. این فرآیند معمولاً نیاز به کاتالیست ندارد. البته مطالعاتی نیز مبنی بر استفاده از کاتالیست در فرآیند اکسیداسیون جزئی صورت گرفته است. از ویژگی‌های فرایند اکسیداسیون جزئی، عدم نیاز به منبع حرارتی، سیستم فشرده و راه‌اندازی سریع را می‌توان اشاره نمود. نسبت پایین $\frac{H_2}{CO}$ ، درجه حرارت زیاد، تشکیل کک، اکسیژن یا هوای مورد نیاز و حرارت تولید شده بیش از حد، از معایب این روش هستند [۵].

تولید هیدروژن توسط فرایند ریفورمینگ اتوترمال

در واقع فرایند ریفورمینگ اتوترمال^۲، ترکیبی از فرایند اکسیداسیون جزئی و فرایند ریفورمینگ با بخار آب می‌باشد. نسبت بخار آب به کربن ($\frac{S}{C}$) از جمله پارامترهای مهم در این فرآیند به شمار می‌روند [۹]. این فرایند به طور کلی یک فرایند گرمازا به شمار می‌رود.

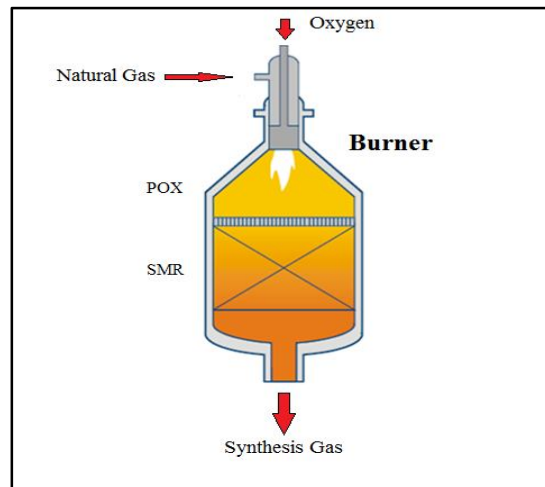
یک راکتور فرایند اتوترمال شامل مشعل^۳، منطقه احتراق^۴ و بستر کاتالیست است و واکنش در یک لوله مقاوم انجام می‌شود. به عبارتی راکتور ریفورمینگ اتوترمال شامل دو قسمت می‌باشد، قسمت اول که در آن فرایند احتراق ناقص صورت می‌پذیرد و قسمت دوم که فرایند ریفورمینگ با بخار آب در آن انجام می‌شود. شکل ۲ شماتیکی از یک راکتور ریفورمینگ اتوترمال را نشان می‌دهد.

¹Partial Oxidation

²Auto Thermal Reforming (ATR)

³Burner

⁴Combustor

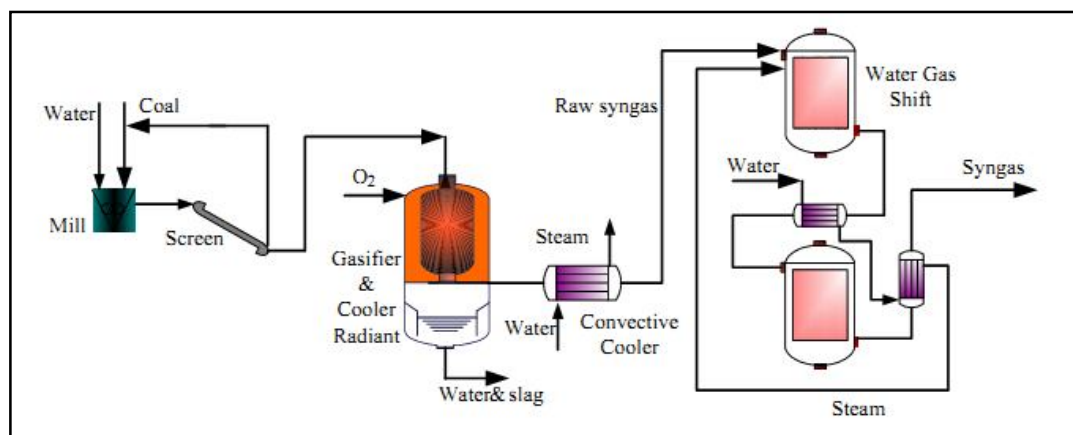


شکل ۲. شماتیکی از راکتور ریفرورمینگ اتوترمال [۱۰]

تولید هیدروژن توسط فرایند گازی سازی ذغال سنگ

در طی این فرآیند ذغال سنگ در حضور بخار و اکسیژن در یک راکتور دمابالا- فشاربالا به صورت جزئی اکسید می‌شود. محصول اصلی این فرآیند گاز سنتز می‌باشد که البته با مقداری بخار آب و دی‌اکسید کربن مخلوط شده است [۱]. به منظور افزایش تولید هیدروژن بعد از واکنش گازی سازی ذغال سنگ، واکنش تبدیل گاز - آب انجام می‌شود و برای خالص سازی عملیاتی مانند گوگرد زدایی نیز انجام می‌گیرد [۱]. از نظر اقتصادی تولید هیدروژن با استفاده از روش گازی سازی ذغال سنگ با بقیه سوخت‌های فسیلی متفاوت می‌باشد.

هزینه‌ی مواد اولیه در گازی سازی ذغال سنگ به دلیل فراوانی ذغال سنگ کمتر می‌باشد در حالی که هزینه کلی این روش در مقایسه با تولید هیدروژن با استفاده از سایر سوخت‌های فسیلی بیشتر می‌باشد [۱]. در **Error! Unknown switch argument.** شماتیک کلی این فرایند نشان داده شده است.



شکل ۳. شماتیک کلی واحد گازی سازی ذغال سنگ [۱۱]

تولید هیدروژن توسط منابع انرژی تجدیدپذیر

اگرچه تولید هیدروژن از منابع تجدیدپذیر در حال حاضر سهم محدودی دارد، اما گزارشات معتبر علمی خبر از افزایش این سهم در آینده‌ای نزدیک را می‌دهند. لذا در ادامه به بررسی روش‌های مختلف تولید هیدروژن از منابع انرژی تجدیدپذیر پرداخته می‌شود.

تولید هیدروژن طی فرایند الکترولیز آب

در این روش با عبور جریان الکتریکی از درون یک الکترود موجود در درون آب، مولکول‌های آب تجزیه شده و هیدروژن و اکسیژن تولید می‌شوند [۴]. هیدروژن به دست آمده از این روش به دلیل خلوص بالایی که دارا می‌باشد، می‌تواند در صنایع داروسازی و مصارف پزشکی و صنایع حساس غذایی مورد استفاده قرار گیرد. مزیت این روش نسبت به فرایندهای ریفورمینگ در این است که هیدروژن به دست آمده از روش الکترولیز عاری از هرگونه گوگرد و کربن است، به همین دلیل هزینه‌ی خالص‌سازی^۱ در این روش بسیار کم است. هزینه و انرژی مورد نیاز بالا در مقایسه با فرایندهای ریفورمینگ و گازی‌سازی ذغال‌سنگ، از جمله معایب این روش می‌باشد [۲].

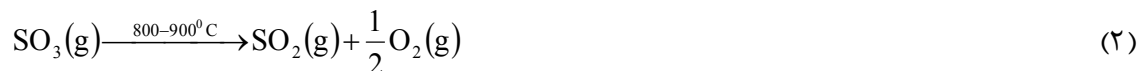
تولید هیدروژن طی فرایند تجزیه ترموشیمیایی آب

هیدروژن می‌تواند طی سیکل تجزیه ترموشیمیایی آب^۲ در راکتورهای هسته‌ای نیز تولید شود. در واقع در این روش هیدروژن طی یک سری واکنش‌های پی در پی که در یک سیکل ترموشیمیایی انجام می‌شوند، تولید می‌شود [۴]. از جمله متداول‌ترین سیکل‌های ترموشیمیایی، سیکل S-I می‌باشد که در اینجا به بررسی این سیکل پرداخته می‌شود.

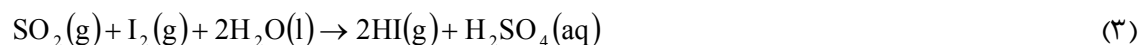
ابتدا اسید سولفوریک طی واکنش زیر در دمای ۳۰۰ الی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به H_2O و SO_3 تجزیه می‌شود [۴].



در ادامه با بالا بردن دما تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه‌ی SO_3 انجام می‌شود و اکسیژن حاصل می‌گردد [۴].



SO_2 تولیدی از واکنش ۲ با I_2 و H_2O وارد یک راکتور شده و طی یک واکنش گرما را در دمای پایین $S-I$ و H_2SO_4 تولید می‌شود و به این صورت H_2SO_4 به سیکل بازگشته و سیکل را کامل می‌کند [۴].



در آخرین مرحله، HI در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه شده و هیدروژن تولید می‌شود [۴].

¹ Purification

² Thermochemical Water Splitting Cycle



سیکل‌های ترموشیمیایی بسیاری برای تولید هیدروژن وجود دارند که معروف‌ترین آن‌ها سیکل $S-I$ می‌باشد. البته باید به این موضوع توجه داشت که استفاده از این روش جهت تولید هیدروژن هم اکنون نیازمند بهینه‌سازی بیشتری می‌باشد.

تولید هیدروژن توسط فرایند تجزیه ترموکاتالیستی هیدروژن سولفید

به طور استاندارد هر لیتر از هیدروژن سولفید حاوی ۷۶ گرم هیدروژن می‌باشد. منابع اصلی هیدروژن سولفید عموماً دریاچه‌ها، آتشفشان‌ها و چشمه‌های آب گرم هستند [۴]. آب‌های عمیق دریای سیاه حدود ۴.۶ بیلیون تن هیدروژن سولفید دارند که توسط باکتری‌های بی‌هوازی تشکیل می‌شوند که می‌توانند ۲۷۰ میلیون تن هیدروژن تولید کنند [۱۲]. از جمله کاتالیست‌های متداول در فرآیند حاضر می‌توان به MoS_2 ، NiMo ، NiW ، WS_2 و Al_2O_3 اشاره نمود [۴]. البته لازم به ذکر است که این روش تاکنون تجاری نشده است.

فناوری نوین راکتورهای غشایی

امروزه تکنولوژی غشایی جایگاه بسیار مهمی در صنعت جهانی و کشور عزیزمان ایران پیدا کرده است و از جمله کاربردهای آن می‌توان به فرایند اسمز معکوس^۱ جهت شیرین‌سازی آب دریا اشاره کرد. در واقع این تکنولوژی نوین در دهه اخیر تبدیل به جایگزینی برای عملیات تقطیر و جذب در کشورهای توسعه‌یافته شده است. در این میان یکی از فرایندهای غشایی نیز که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است تکنولوژی راکتورهای غشایی می‌باشد. راکتورهای غشایی به راکتورهای شیمیایی گفته می‌شود که در آن از غشا استفاده می‌شود. در واقع یکی از انواع متداول راکتورهای غشایی را می‌توان یک تجهیز شیمیایی به شمار آورد که شامل یک محفظه کاتالیستی همراه با غشا می‌باشد که جزء مورد نظر در محصول را از سایر اجزا جدا می‌کند. البته بسترکاتالیستی مورد استفاده در راکتور غشایی، می‌تواند به صورت پرشده یا بستر سیال باشد که در ادامه ابتدا به بررسی راکتورهای غشایی پرشده و راکتورهای غشایی بسترسیال پرداخته می‌شود.

راکتورهای غشایی بسترپرشده

متداول‌ترین نوع راکتورهای غشایی مورد مطالعه محققان، راکتورهای غشایی پرشده^۲ می‌باشد. مهم‌ترین کاربرد این راکتورها در فرایند ریفرمینگ با بخار آب برای تولید هیدروژن می‌باشد [۶]. راکتورهای غشایی پرشده به لحاظ ساختاری شبیه به سیستم‌های پوسته لوله‌ای^۳ عمل می‌کنند. جریان جزء جدا شده در

^۱ Reverse Osmosis

^۲ Packed Bed Membrane Reactor

^۳ Shell and Tube System

قسمت پوسته یا لوله‌ی راکتور غشایی (بسته به نوع فرایند)، توسط ایجاد یک خلأ نسبی یا گرادیان فشاری به بیرون از راکتور غشایی رانده می‌شود تا به عنوان محصول استفاده گردد. راکتورهای غشایی پرشده را می‌توان به دو دسته تقسیم‌بندی نمود. در دسته اول از این نوع راکتورها، بستر پرشده کاتالیست درون لوله بوده و جریان جداشده توسط غشا در سمت پوسته جمع‌آوری و جداسازی می‌شود.

در دسته‌ای دوم از این نوع راکتورها، بستر پرشده کاتالیستی درون پوسته بوده و جریان جداشده توسط غشا در قسمت لوله جمع‌آوری و جداسازی می‌شود.

اگر تراوایی جزء جداسازی شده در غشا زیاد باشد و جریان جداسازی شده فلاکس بالایی داشته باشد، از راکتور غشایی پرشده نوع اول استفاده می‌شود، دلیل این امر آن است که در راکتور غشایی پرشده نوع اول، پوسته که فضای بیشتری از راکتور را به خود اختصاص داده است در خدمت جریان جزء جداشده که فلاکس بالایی دارد، قرار می‌گیرد. اما اگر تراوایی جزء جداسازی شده در غشا کم باشد و جریان جزء جداسازی شده فلاکس^۱ بالایی نداشته باشد، از راکتور غشایی پرشده نوع دوم استفاده می‌شود، زیرا در راکتور غشایی پرشده نوع دوم محیط واکنش در قسمت پوسته قرار دارد و جریان جزء جدا شده که فلاکس پایینی دارد در قسمت لوله جمع‌آوری می‌شود. به خاطر زیاد نبودن فلاکس هیدروژن جداسازی شده در روش ریفرورمینگ با بخار آب، در این فرایند از راکتور غشایی پرشده نوع دوم استفاده می‌شود [۶].

راکتورهای غشایی بسترسیال

اگر خوراک گازی شکل نباشد، استفاده از راکتورهای غشایی پرشده توصیه نمی‌شود. به عبارت دیگر اگر خوراک در فاز مایع باشد دیگر شرایط استفاده از راکتورهای غشایی پرشده فراهم نبوده و باید از راکتورهای غشایی بسترسیال^۲ استفاده گردد [۶]. برای مثال در تولید هیدروژن توسط فرایند ریفرورمینگ گاز طبیعی می‌توان از راکتورهای غشایی پرشده استفاده کرد، اما در فرایند اتوترمال که از خوراک سنگین‌تر و مایع استفاده می‌شود، توصیه می‌شود از راکتورهای غشایی بسترسیال استفاده شود [۱۳].

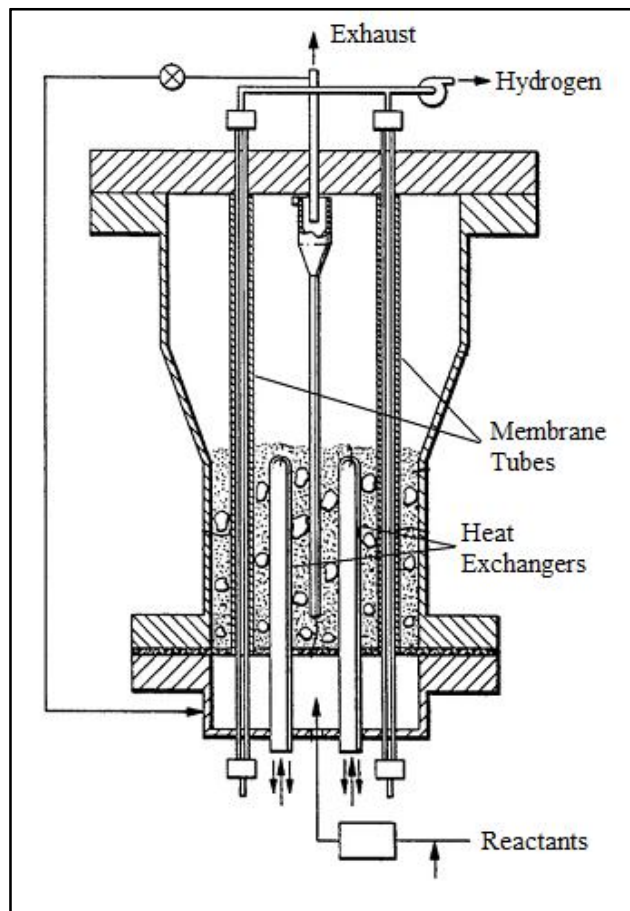
همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است در این راکتور مواد واکنش‌دهنده از قسمت زیرین وارد راکتور شده و پس از ورود به بستر سیالی شده کاتالیستی، واکنش مورد نظر انجام می‌پذیرد. البته در این قسمت مبدل‌های حرارتی تعبیه شده‌اند که گرمای مورد نیاز واکنش را تأمین می‌کنند. پس از تولید محصولات واکنش، محصول مطلوب مورد نظر (در این‌جا هیدروژن) توسط لوله‌هایی که از جنس غشا می‌باشند جداسازی می‌شود و محصولات نامطلوب واکنش از طریق جریانی دیگر از راکتور خارج می‌شوند. البته برای بازیابی هیدروژن جداسازی نشده در جریان محصولات نامطلوب خروجی، در مواقع لازم این محصولات نامطلوب که دارای مقدار کمی هیدروژن می‌باشند را از طریق یک جریان برگشتی به راکتور باز می‌گردانند تا تمامی هیدروژن تولید شده در فرایند جداسازی و ذخیره شود.

¹ flux

² Fluidized Bed Membrane Reactor

فناوری نوین راکتورهای غشایی خورشیدی

راکتورهای غشایی خورشیدی^۱ در واقع همان راکتورهای غشایی هستند که انرژی مورد نیاز فرایندی آن‌ها از طریق انرژی خورشیدی تأمین می‌شود. این انرژی از طریق سیستمی به نام شبکه انرژی خورشیدی متمرکز^۲ می‌تواند تأمین شود که در ادامه به بررسی چگونگی عملکرد شبکه انرژی خورشیدی متمرکز پرداخته می‌شود.



شکل ۴. شماتیک کلی یک راکتور غشایی بسترسیمال [۱۴]

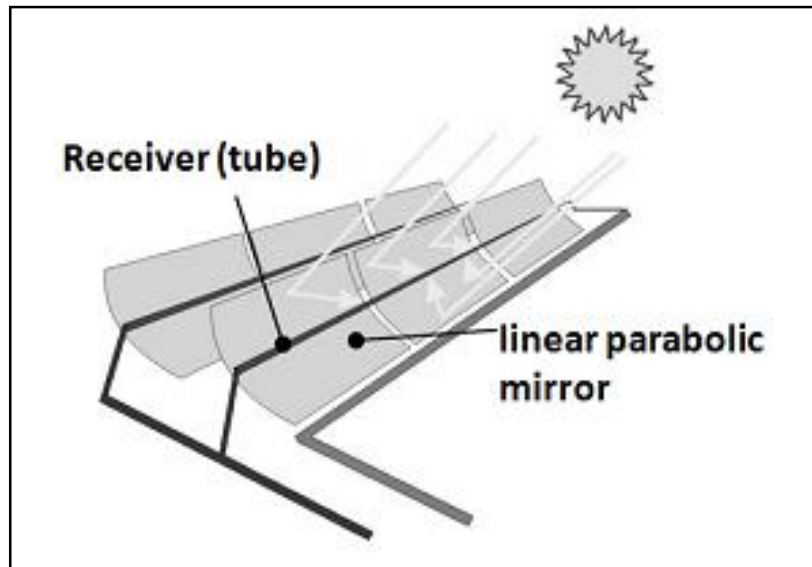
شبکه انرژی خورشیدی متمرکز

شبکه انرژی خورشیدی متمرکز سامانه‌ای است که توسط آینه‌ها و لنزهای مخصوص، تابش‌های خورشیدی منطقه وسیعی را دریافت و آن را در یک منطقه کوچک متمرکز می‌کند. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، این تابش‌های متمرکز توسط آینه‌هایی سهمی‌گون در فاصله کانونی‌شان دوباره متمرکز شده تا

^۱ Solar Membrane Reactor

^۲ Concentrated Solar Power Plant

یک مکان هندسی مناسب برای بیشینه کردن انرژی مشخص شود. وقتی انرژی خورشیدی توسط این تکنولوژی متمرکز می‌شود باید توسط یک دریافت کننده انرژی^۱، دریافت و ذخیره شود تا بتوان به صورت بهینه‌ای از آن استفاده کرد.



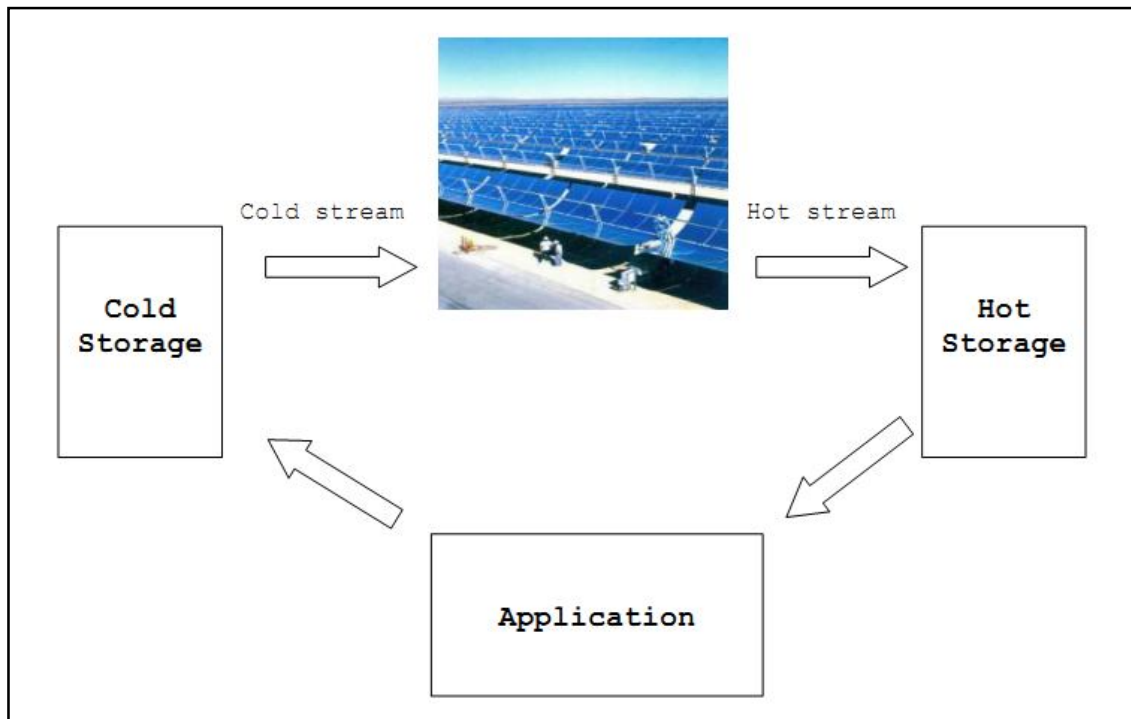
شکل ۵. نمایی از مکان قرار گرفتن لوله‌های حامل انرژی

برای ذخیره سازی این انرژی از مخلوط نمک‌های نیترات مذاب^۲ مانند $NaNO_3 / KNO_3 - (60/40) wt\%$ استفاده می‌شود که تقریباً تا دمای ۵۵۰ الی ۶۰۰ درجه سانتیگراد نیز گرم می‌شود. به این صورت که در مکان هندسی مشخص شده برای بیشینه انرژی، لوله‌هایی حاوی نمک‌های نیترات مذاب به عنوان حامل انرژی قرار داده می‌شوند. این نمک‌های مذاب انرژی خورشیدی را دریافت می‌کنند و گرم می‌شوند، سپس در مخزن‌هایی عایق شده جمع‌آوری می‌شوند، پس از جمع‌آوری جریان نمک‌های مذاب در مخزن، این جریان از طریق یک سیستم پوسته لوله‌ای، با قرار گرفتن در قسمت پوسته یا لوله (بسته به نوع فرایند)، انرژی مورد نیاز فرایند را تأمین می‌کنند. جریان نمک مذاب پس از استفاده در فرایند و تقلیل انرژی به مخزنی دیگر فرستاده می‌شود تا برای بازگشت به چرخه آماده شود. البته در این سیستم‌ها روش‌های دیگر تولید انرژی مانند سوختن سوخت‌های فسیلی نیز وجود دارند و در حالت آماده‌باش^۳ به سر می‌برند تا اگر احتمالاً انرژی خورشیدی در دسترس نبود (بسته به شرایط آب و هوایی)، فرایند متوقف نشود [۱۵]. در شکل ۶ عملکرد شبکه انرژی خورشیدی متمرکز را به طور کلی نشان داده شده است.

¹ Energy Receiver

² Molten Salts

³ Standby



شکل ۶. طرحی کلی از عملکرد شبکه انرژی خورشیدی متمرکز [۱۵]

در بخش‌های پیشین به بررسی تکنولوژی راکتور غشایی و شبکه انرژی خورشیدی متمرکز جزئیات آن پرداخته شد. با تلفیق این دو تکنولوژی با یکدیگر، تکنولوژی راکتور غشایی خورشیدی حاصل می‌شود، به این صورت که مزایای هر کدام از تکنولوژی‌های نام برده در تکنولوژی راکتور غشایی خورشیدی وجود دارد. لذا با توجه به هدف اصلی مطالعه حاضر، در ادامه تولید هیدروژن توسط سامانه راکتورهای غشایی خورشیدی را مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

تولید هیدروژن توسط راکتورهای غشایی خورشیدی

در روش‌های بررسی شده برای تولید هیدروژن با توجه به ناخالصی محصول هیدروژن، وجود مرحله جداسازی ضروری می‌باشد. لذا استفاده از راکتورهای غشایی خورشیدی چندین مزیت را در قالب یک تجهیز می‌تواند به دنبال داشته باشد. به عبارتی جداسازی هیدروژن همزمان با تولید هیدروژن طی واکنش شیمیایی مزایای متعددی از جمله افزایش راندمان فرایند و کاهش هزینه کل عملیاتی را خواهد داشت. از سوی دیگر استفاده از انرژی خورشیدی جهت تامین انرژی فرایند، بر کاهش هزینه‌های فرایند تاثیر بسزایی می‌تواند داشته باشد. در همین راستا، در ادامه به تشریح تحقیقات انجام گرفته در زمینه تولید هیدروژن به واسطه سامانه راکتورهای غشایی خورشیدی پرداخته می‌شود.

تولید هیدروژن طی سیکل تجزیه ترموشیمیایی آب در راکتورهای غشایی خورشیدی

انرژی مورد نیاز برای تجزیه مولکول‌های آب در سیکل ترموشیمیایی تجزیه آب، می‌تواند توسط شبکه انرژی خورشیدی متمرکز تأمین می‌شود [۱۶ و ۱۷]. این سیکل‌ها شامل یک سری واکنش‌های شیمیایی و مراحل جداسازی هستند که در نهایت طی مجموعه این واکنش‌ها، شکست آب به اکسیژن و هیدروژن اتفاق می‌افتد و نهایتاً محصولات و واکنش‌دهنده‌ها به سیکل باز می‌گردند. واضح است که در کنار واکنش‌های انجام شده در راکتورها و تولید محصولات واکنش، نیاز به چند مرحله جداسازی داریم که این مراحل جداسازی شدیداً بازدهی سیکل را از نظر مصرف انرژی پایین می‌آورند، بنابراین هرچه مراحل جداسازی کمتر باشد و یا روش‌های جداسازی کم‌هزینه‌تر باشند بازده سیکل افزایش یافته و آن را از لحاظ اقتصادی توجیه‌پذیر می‌سازد [۱۶].

این مراحل جداسازی مسئله اصلی در تعیین بازدهی و کارایی سیکل $S-I$ می‌باشند، به علاوه اکسیژن و هیدروژن به دست آمده از تجزیه دو اسید باید به طور کامل از جریان بازگشتی سیکل جدا شوند تا به چرخه باز نگردند [۱۶]. واکنش تجزیه HI از نظر ترمودینامیکی دارای محدودیت است و درصد تبدیل آن تنها ۲۵٪ می‌باشد، بنابراین هیدروژن به دست آمده باید از ید تولید شده و اسید واکنش نداده جدا شود تا اینکه راندمان سیکل بهبود یابد [۲۰-۱۸].

با این تفاسیر به اهمیت فوق‌العاده زیاد انتخاب روش جداسازی و تأثیر آن بر روی کارایی سیستم پی برده می‌شود. لذا انجام فرایند سیکلی در سامانه راکتور غشایی خورشیدی به عنوان یک روش کارا و مؤثر برای سیکل‌های ترموشیمیایی می‌تواند مطرح شود که در ادامه به بررسی و تحلیل آن پرداخته می‌گردد.

تجزیه HI به کمک راکتورهای غشایی خورشیدی

یکی از کاربردهای اصلی راکتورهای غشایی در سیکل $S-I$ ، استفاده در فرایندهای تجزیه است. نتایج مطالعات نشان می‌دهند که در صورت استفاده از راکتورهای غشاهای سیلیکایی^۱ برای تجزیه HI ، درصد تبدیل HI در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس تا ۷۶.۴٪ افزایش یافته در حالی که در حالت معمولی درصد تبدیل HI حداکثر ۲۵٪ است و ۹۷.۸٪ هیدروژن تولیدی هم‌بازی می‌شود [۲۱]. طی این فرایند تجزیه، H_2 و I_2 تولید شده از هم جدا شده و H_2 به دست آمده درصد خلوص بالایی خواهد داشت. علاوه بر این استفاده از راکتورهای غشایی کاتالیستی می‌تواند به پیش رفتن واکنش تجزیه SO_3 نیز کمک کند [۲۲]. بنابراین بازیابی SO_2 در سامانه راکتور غشایی بالا می‌رود و همچنین بیشینه دمای عملیاتی نیز کاهش می‌یابد. اگر انرژی مورد نیاز فرایند توسط انرژی خورشیدی تأمین شود، طبیعتاً بازدهی اقتصادی را بیشتر بهبود خواهد بخشید [۲۳]. لازم به ذکر است که تحقیقات انجام گرفته در این بخش تنها به صورت تئوری و مدل‌سازی بوده و هیچگونه کار تجربی در این زمینه تاکنون صورت نگرفته است.

^۱ Silica Membrane

تولید هیدروژن طی فرایند ریفرمینگ با بخار آب در راکتورهای غشایی خورشیدی

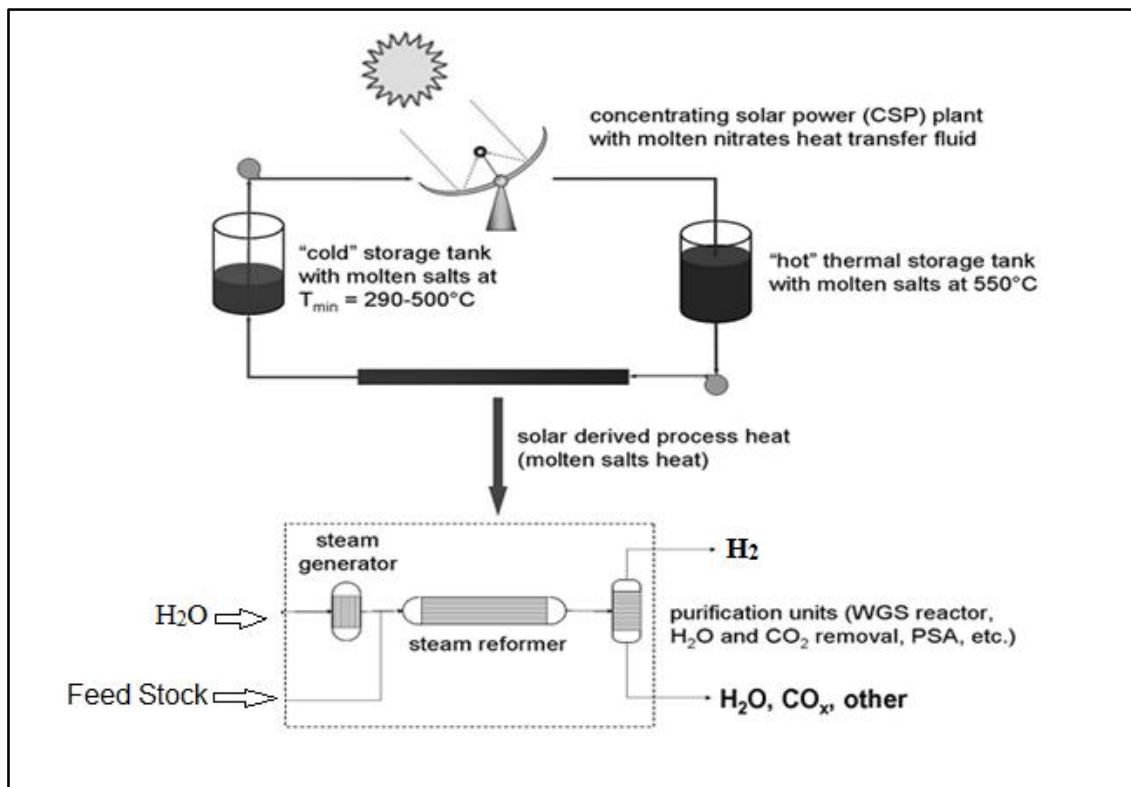
علاوه بر سیکل‌های ترموشیمیایی که انرژی مورد نیازشان توسط انرژی خورشیدی تأمین می‌شود، راکتورهای غشایی خورشیدی می‌توانند در طی فرایند ریفرمینگ با بخار آب^۱ نیز مورد ارزیابی قرار گرفته شوند. همان‌طور که بیان شد، امروزه بیش از ۷۵٪ هیدروژن تولیدی در صنایع مختلف جهان توسط فرایند ریفرمینگ هیدروکربن‌ها تولید می‌شوند.

همان‌طور که بیان شد، این نوع فرایند به طور کلی گرماگیر است. فرایند صنعتی ریفرمینگ با بخار آب در راکتورهای لوله‌ای کاتالیستی در دمای عملیاتی بیشتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. در چنین شرایطی درصد تبدیل متان بیشتر از ۹۵٪ می‌باشد. در صورت استفاده از شبکه انرژی خورشیدی متمرکز برای تأمین انرژی مورد نیاز فرایند، دمای عملیاتی به حدود ۵۵۰ درجه سلسیوس کاهش می‌یابد. در این صورت درصد تبدیل متان کمتر از ۲۵٪ است. در چنین شرایطی برای افزایش درصد تبدیل متان می‌توان از راکتورهای غشایی به جای راکتورهای معمولی استفاده شود. نتایج مطالعات نشان می‌دهند با استفاده از راکتورهای غشایی خورشیدی می‌توان در دمای کمتر به درصد تبدیل بالاتری از متان دست یافت. [۲۴] دمای مورد نیاز برای این فرایند بیش از ۷۰۰ درجه سانتیگراد است، بنابراین بخار مصرفی باید دمای بالای مورد نیاز این فرایند را تأمین کند. در چنین شرایطی روش‌های تولید بخار مورد نیاز می‌تواند اثر مستقیم بر روی بازده اقتصادی کل سیستم بگذارد. انرژی مورد نیاز برای تولید بخار در این روش، توسط یک منبع انرژی پاک خارجی مانند شبکه انرژی خورشیدی متمرکز تأمین می‌شود. همان‌طوریکه بیان گردید این سیستم‌ها نقش فوق‌العاده‌ای در ذخیره‌سازی انرژی خورشیدی دارند و می‌توانند دمایی در حدود ۵۰۰ الی ۵۵۰ درجه سانتیگراد را برای تأمین انرژی مورد نیاز فرایند ایجاد کنند، چنین انرژی می‌تواند دمای مورد نیاز اکثر فرایندهای شیمیایی و ترموشیمیایی را تأمین کند و در مواقعی که دمای عملیاتی سیستم بالاتر از ۵۵۰ درجه سانتیگراد باشد، استفاده از سامانه راکتورهای غشایی خورشیدی راه حلی مناسب به شمار می‌رود. تاکنون تلاش‌های بسیاری انجام شده است تا بتوان در دمای کمتر از ۵۰۰ درجه سانتیگراد درصد تبدیل متان را به بیش از ۶۰٪ رساند [۲۵، ۲۶]. در شکل ۷ شماتیک کلی فرایند ریفرمینگ بخار آب در یک سامانه راکتور غشایی خورشیدی نشان داده شده است که توسط شبکه انرژی خورشیدی متمرکز، انرژی مورد نیاز فرایند را تأمین می‌کند.

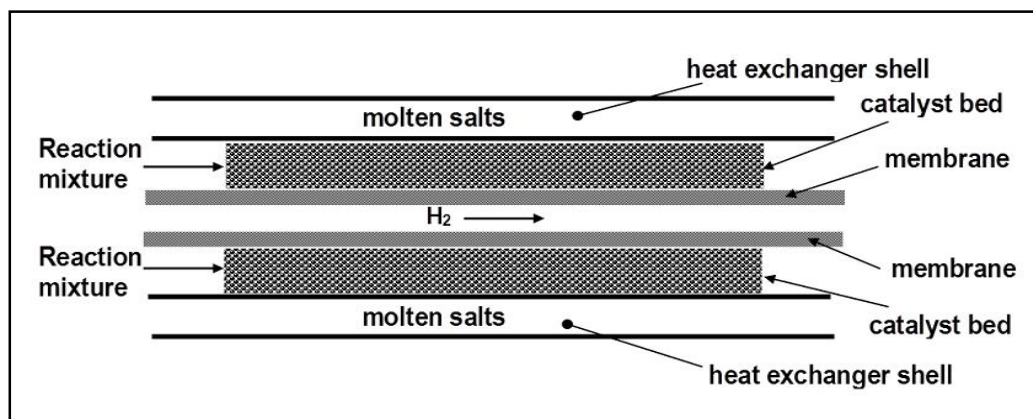
همان‌طور که پیش از این بیان شد، انرژی مورد نیاز این فرایند که توسط شبکه انرژی خورشیدی متمرکز تأمین می‌شود، توسط جریان نمک‌های نیترات مذاب دریافت می‌شود و این جریان توسط یک سیستم پوسته لوله‌ای، با ورود به پوسته و تبادل انرژی و خروج از آن، انرژی مورد نیاز فرایند را به سیستم منتقل می‌کند. در شکل ۸ یک راکتور غشایی با بستر کاتالیستی ثابت نشان داده شده است.

راکتور غشایی استفاده شده از دو لوله هم‌محور تشکیل شده که فضای مابین دو لوله را بستر کاتالیستی تشکیل می‌دهد. متان و بخار آب از این مسیر وارد می‌شوند و واکنش ریفرمینگ با بخار آب انجام می‌شود. حرارت لازم برای این واکنش توسط لوله خارجی (پوسته)، از طریق جریان نمک‌های مذاب تأمین می‌شود.

¹ Solar Membrane Steam Reforming



شکل ۷. شماتیک کلی فرایند ریفرورمینگ با بخار آب در راکتور غشایی خورشیدی [۲۵]



شکل ۸. شماتیکی از ماژول راکتور غشایی خورشیدی [۲۵]

لوله داخلی همان غشای پالادیومی است که تنها برای هیدروژن عبوردهی داشته و لذا جریان هیدروژن خالص از طریق لوله داخلی جدا می‌شود. این بهترین حالت برای انجام واکنش‌های گرماگیری است که به دمای بالا نیاز دارند، البته باید اطمینان حاصل کرد که غشا در برابر حرارت موجود آسیبی نبیند. از طرف

دیگر جریان نمک‌های نیترات باعث انتقال گرمای تجمع یافته در شبکه انرژی خورشیدی متمرکز به ریفورمر می‌شود. همان‌طور که بیان شد، دمای مورد نیاز برای فرایند معمول ریفورمینگ با بخار آب ۸۵۰ الی ۹۵۰ درجه سانتیگراد است، اما با به کار گرفتن سامانه راکتور غشایی خورشیدی، دمای انجام فرایند به ۴۰۰ الی ۵۵۰ درجه سانتیگراد کاهش می‌یابد. در این صورت کوره‌هایی که با دمای بالا کار می‌کنند جای خود را به مبدل‌های حرارتی می‌دهند که توسط جریان نمک‌های نیترات مذاب گرم می‌شوند [۲۶ و ۲۷].

علاوه بر این، از دیگر مزیت‌های این روش ریفورمینگ با دمای پایین آن است که می‌توان واکنش اصلی ریفورمینگ و واکنش تبدیل گاز - آب را در دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد با هم تلفیق کرد و این واکنش‌ها را در یک مرحله انجام داد تا مقدار CO در محصولات به کمتر از ۱۰٪ حجمی برسد. یکی دیگر از مزیت‌های استفاده از این مکانیزم کاهش یافتن بار حرارتی^۱ ریفورمر است [۲۵].

هزینه تمام شده هیدروژن تولیدی در فرایند ریفورمینگ با بخار آب در راکتور غشایی خورشیدی نسبت به روش‌های معمول ریفورمینگ با بخار آب کمتر بوده و این موضوع به خوبی ظرفیت‌های بالای کاربرد این تکنولوژی را نشان می‌دهد [۲۸]. **Error! Unknown switch argument.** شماتیک کلی فرایند کامل ریفورمینگ با بخار آب در یک راکتور غشایی خورشیدی به همراه واحد تبدیل گاز-آب را نشان می‌دهد.

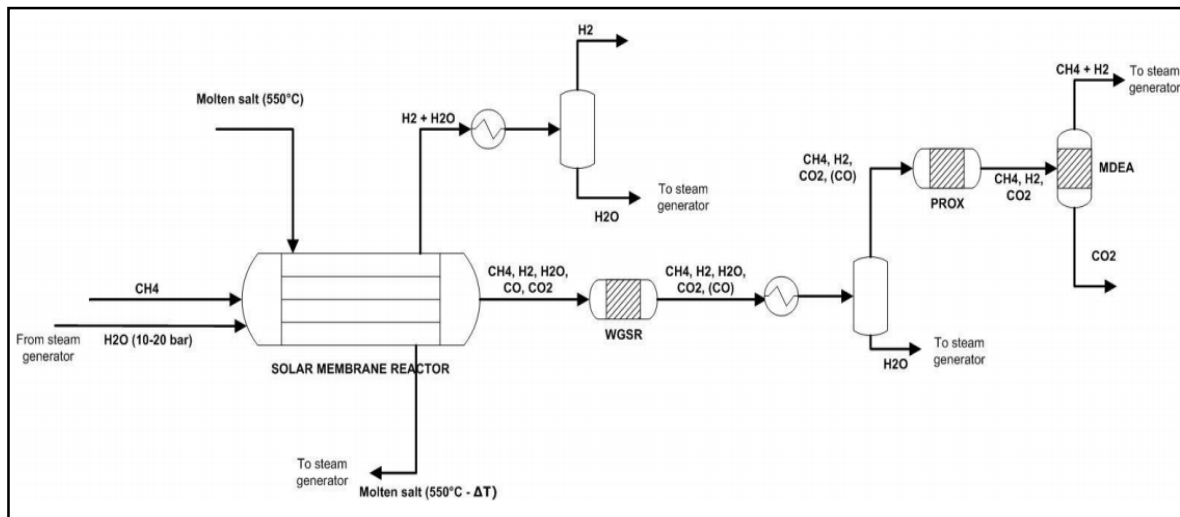
با توجه به شکل ۹ باید توجه داشت که جریان‌های خروجی از راکتور خورشیدی غشایی به شرح زیر هستند:

- هیدروژن با درصد خلوص بالا که مستقیماً از راکتور خارج می‌شود. البته ممکن است مقدار کمی آب هم توسط غشا همراه با هیدروژن جداسازی شود که برای اطمینان حاصل کردن از خالص بودن هیدروژن تولیدی، این جریان را در یک کندانسور^۲ سرد کرده تا آب همراه مایع شود و از جریان هیدروژن خالص جدا شود.
- جریان خروجی از راکتور که شامل متان و بخار آب واکنش نداده، هیدروژن جدا نشده، CO و CO_2 تولید شده می‌باشد که این جریان به راکتور تبدیل گاز - آب وارد می‌شود. پس از تبدیل مقدار زیادی از CO و H_2O به H_2 و CO_2 ، توسط یک کندانسور، آب باقی‌مانده از جریان خارج شده و جریان خروجی از کندانسور به راکتور prox وارد شده و پس از آن در واحد آمین^۳، CO_2 از جریان خارج شده و جریان مخلوط شامل CH_4 و H_2 از کل سیستم خارج شده که این جریان خروجی می‌تواند به عنوان سوخت در واحد تولید بخار مصرف شود.
- جریان نمک‌های نیترات مذاب بعد از تأمین گرمای مورد نیاز برای فرایند ریفورمینگ به واحد تولید بخار فرستاده می‌شود، بخار تولیدی هم می‌تواند بخار مورد نیاز برای فرایند ریفورمینگ را فراهم کند و هم می‌تواند با ورود به توربین بخار الکتریسیته پاک تولید کند [۲۳].

¹ Heat Duty

² Condenser

³ Amin Plant



شکل ۹: شماتیک کلی فرایند ریفرورمینگ با بخار آب در یک راکتور غشایی خورشیدی به همراه واحد تبدیل گاز-آب [۲۳]

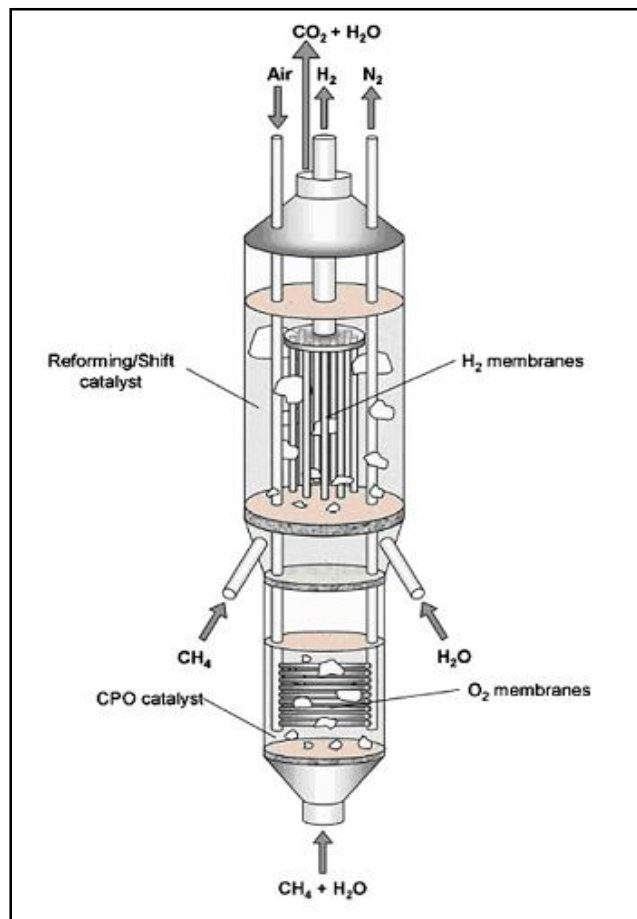
اگرچه استفاده از راکتورهای غشایی خورشیدی باعث پیچیده‌تر شدن مراحل فرایند می‌شود اما از طرفی دیگر باعث کاهش سایز واحد و هزینه تولید انرژی و کاهش هدررفت انرژی می‌شود [۲۷]. این راکتورها شبیه به یک مبدل حرارتی پوسته لوله‌ای عمل می‌کنند که نمک‌های نیترا ت مذاب در قسمت پوسته جریان دارند و انرژی مورد نیاز فرایند را تأمین می‌کنند. در قسمت لوله نیز بستر کاتالیستی قرار دارند که محیط واکنش را نشان می‌دهد. پس از انجام واکنش و تولید هیدروژن، این محصول با ارزش از طریق لوله داخلی که از جنس غشا می‌باشد، جداسازی شده و از سامانه راکتور غشایی خورشیدی خارج می‌شود.

تولید هیدروژن طی فرایند ریفرورمینگ اتوترمال در راکتورهای غشایی خورشیدی

یکی دیگر از فرایندهای مهم برای تولید هیدروژن، فرایند ریفرورمینگ اتوترمال است. راکتورهای مورد نیاز برای این فرایند شامل دو بخش هستند؛ یک بخش مخصوص فرایند سوختن ناقص خوراک هیدروکربنی و بخش دیگر مخصوص فرایند ریفرورمینگ با بخار آب است که قبلاً به طور کامل جزئیات فرایند بررسی شده است.

هیدروژن و کربن مونوکسید تولیدی همراه با جریان‌های دیگری از متان و بخار آب وارد قسمت فوقانی راکتور می‌شوند که در آنجا واکنش ریفرورمینگ و تبدیل گاز - آب انجام می‌شود. در این قسمت غشاهای جداساز هیدروژن تعبیه شده‌اند که هیدروژن تولیدی در سامانه را جدا نموده و به عنوان محصول جداگانه از سیستم خارج می‌کند و باقی‌مانده محصولات و واکنش‌دهنده‌ها که شامل H_2O و CO_2 می‌باشند هم توسط جریانی دیگر از سیستم خارج می‌شوند [۷]. در شکل ۱۰ یک سامانه راکتور غشایی که طی ریفرورمینگ اتوترمال مورد استفاده قرار گرفته، نشان داده شده است.

لازم به ذکر است که مطالعات انجام گرفته در ارتباط با راکتور غشایی خورشیدی جهت تولید هیدروژن طی ریفورمینگ اتوترمال نیز به صورت تئوری و نظری بوده است.



شکل ۱۰. نمایی از یک راکتور غشایی اتوترمال [۷]

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، بررسی و تحلیل چگونگی تلفیق انرژی خورشیدی با فناوری راکتورغشایی جهت تولید هیدروژن انجام گرفته و عملکرد این فناوری نوین در سه فرایند تجزیه ترموشیمیایی آب، فرایند ریفورمینگ با بخار آب گاز طبیعی و ریفورمینگ اتوترمال گاز طبیعی بررسی گردید.

اگرچه در حال حاضر فرایندهای مذکور تاکنون مورد بهره‌برداری صنعتی قرار نگرفته‌اند و لذا نیازمند بهینه‌سازی و بررسی‌های بیشتری می‌باشند. البته لازم به ذکر است در میان سه فرایند نامبرده، فرایند ریفورمینگ با بخار آب گاز طبیعی به واسطه راکتورهای غشایی خورشیدی جهت تولید هیدروژن به بهینه‌سازی مطلوبی دست یافته است و مورد بهره‌برداری نیمه‌صنعتی واقع شده است. از جمله مزایای این فرایند می‌توان به دمای پایین عملیاتی اشاره کرد. هرچند با کاهش دما درجه پیشرفت واکنش ریفورمینگ کاهش می‌یابد اما حضور

غشای انتخاب‌پذیر نسبت به هیدروژن در این سامانه باعث جابجایی تعادل ترمودینامیکی می‌شود و واکنش همواره طبق اصل لوشاتلیه در جهت تولید بیشتر محصول هیدروژن پیش می‌رود. به طور کلی در این مطالعه به معرفی و بیان اثرات مثبت فناوری راکتورهای غشایی خورشیدی و کاربرد آن پرداخته و نشان داده شد که تلفیق فرایند غشایی با فناوری خورشیدی می‌تواند اثرات مثبت فراوانی بر روی بازده حرارتی سامانه تولید هیدروژن، کاهش مصرف انرژی و نیز کاهش هزینه تمام شده هیدروژن تولیدی داشته باشد.

منابع

1. Acar, C. and I. Dincer, Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014.
2. Levin, D.B. and R. Chahine, Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010.
3. Ni, M., et al., Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006.
4. Dincer, I., Green methods for hydrogen production. *international journal of hydrogen energy*, 2012.
5. Holladay, J.D., et al., An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 2009.
6. Gallucci, F., et al., Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, 2013.
7. Chen, Z., et al., Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007.
8. Xu, X., P. Li, and Y. Shen, Small-scale reforming of diesel and jet fuels to make hydrogen and syngas for fuel cells: A review. *Applied Energy*, 2013.
9. Hagh, B.F., Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003.
10. Machado, C.F., et al., A comparative analysis of methanol production routes: synthesis gas versus CO₂ hydrogenation.
11. Man, Y., et al., Environmental impact and techno-economic analysis of the coal gasification process with/without CO₂ capture. *Journal of Cleaner Production*, 2014.
12. Baykara, S., et al., Hydrogen from hydrogen sulphide in Black Sea. *International journal of hydrogen energy*, 2007.
13. Tiemersma, T., et al., Modelling of packed bed membrane reactors for autothermal production of ultrapure hydrogen. *Chemical Engineering Science*, 2006.
14. Adris, A.-E.M., et al., Fluidized bed reaction system for steam/hydrocarbon gas reforming to produce hydrogen. 1994, Google Patents.
15. De Falco, M., Innovative solar technology: CSP plants for combined production of hydrogen and electricity. *Sustainable Development in Chemical Engineering Innovative Technologies*, 2013.
16. Caputo, G. and A. Giaconia, Membrane technologies for solar-hydrogen production. 2013.



17. Stolten, D., Hydrogen and fuel cells :fundamentals, technologies and applications. 2010: John Wiley & Sons.
18. Giaconia, A., et al., Experimental study of two phase separation in the Bunsen section of the sulfur-iodine thermochemical cycle. International Journal of Hydrogen Energy, 2007.
19. Giaconia, A., et al., Hydrogen/methanol production by sulfur-iodine thermochemical cycle powered by combined solar/fossil energy. International Journal of Hydrogen Energy, 2007.
20. Giaconia, A., et al., Survey of Bunsen reaction routes to improve the sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle. international journal of hydrogen energy, 2009.
21. Nomura, M., S. Kasahara, and S.-i. Nakao, Silica membrane reactor for the thermochemical iodine-sulfur process to produce hydrogen. Industrial & engineering chemistry research, 2004.
22. Atkin, I., et al., High temperature oxygen separation for the sulphur family of thermochemical cycles-part I: Membrane selection and flux testing. international journal of hydrogen energy, 2011.
23. Winter, C.-J., R.L. Sizmann, and L.L. Vant-Hull, Solar powerplants: fundamentals, technology, systems, economics. 1991: Springer Verlag.
24. De Falco, M., et al., Simulation of large-scale membrane reformers by a two-dimensional model. Chemical Engineering Journal, 2007.
25. Gallucci, F., L. Paturzo, and A. Basile, A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor. International Journal of Hydrogen Energy, 2004.
26. De Falco, M., et al., The effect of heat-flux profile and of other geometric and operating variables in designing industrial membrane methane steam reformers. Chemical Engineering Journal, 2008.
27. Giaconia, A., et al., Solar steam reforming of natural gas for hydrogen production using molten salt heat carriers. AIChE journal, 2008.
28. Möller, S., D. Kaucic, and C. Sattler, Hydrogen production by solar reforming of natural gas: a comparison study of two possible process configurations. Journal of Solar Energy Engineering, 2006.