



بررسی روش‌های مختلف تولید سوخت جت از طریق استخراج هیدروژن و دی‌اکسیدکربن موجود در دریا

کوروش ادیب^{1*}، حامد حیدریان²

¹ دانشگاه جامع امام حسین(ع)، دانشکده و پژوهشکده علوم پایه، گروه شیمی، 1651136771

² دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، کد پستی 8415683111

دریافت: 1397/2/27 پذیرش: 1398/1/27

چکیده

امروزه سوخت از منابع تجدیدناپذیر و محدود تولید می‌شود و از آنجایی که امکان بازیابی یا تولید این منابع وجود ندارد، جایگزینی منابعی همچون آب دریا می‌تواند این مشکل را تا سال‌ها از میان ببرد. در سال‌های اخیر تولید سوخت جت از دی‌اکسیدکربن (CO_2) و هیدروژن (H_2) موجود در آب دریا، مورد توجه قرار گرفته است. تولید سوخت از این طریق شامل دو مرحله جداسازی هیدروژن و دی‌اکسیدکربن از آب و همچنین سنتز فیشر-تروپش برای تولید سوخت جت می‌باشد. در این تحقیق، روش‌های مختلف تولید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن از آب دریا معرفی شده و ضعف و قوت هر یک مورد بحث قرار گرفته است. همچنین با بررسی واکنش فیشر-تروپش و هزینه‌های کلی فرآیند، تولید سوخت در محیط اقیانوس‌ها و دریاها مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که برای تولید یک گالن سوخت از این طریق 3 تا 6 دلار احتیاج است.

کلمات کلیدی: سوخت جت، دی‌اکسیدکربن، هیدروژن، فیشر-تروپش، آب دریا

* k_anbaz@yahoo.com

مقدمه

امروزه استفاده از دی‌اکسیدکربن و هیدروژن موجود در آب دریا، برای تولید سوخت MP-DTL-5624 با مشخصات JP-5، مورد توجه است. معمولاً ناوگان حمل و نقل دریایی (مانند کشتی‌ها و زیردریایی‌ها و...) و هواپیماهایی (مانند جت‌ها و...) پس از گذشت مدت زمانی، نیاز به سوخت پیدا می‌کنند؛ به همین دلیل سوخت‌گیری در آب دریا می‌تواند بهترین پیشنهاد برای برطرف کردن این مشکل باشد. این مزیت زمانی اهمیت خود را نشان می‌دهد، که امکان سوخت‌گیری در برخی از کشورها وجود نداشته باشد. در حال حاضر فناوری‌هایی برای تولید سوخت‌های هیدروکربنی موجود در زمین با توجه به منابع اولیه انرژی کافی مانند زغال سنگ و گاز طبیعی وجود دارد. با این حال، این فناوری‌ها برای استفاده در سطح دریا عملی نیستند. منبع اصلی کربن برای تولید هیدروکربن در دریا می‌تواند دی‌اکسیدکربن باشد. اقیانوس‌های جهان تقریباً 100 میلی گرم دی‌اکسیدکربن در هر لیتر آب دریا دارند. تقریباً 2% تا 3% از این دی‌اکسیدکربن به صورت گاز حل شده و 97% تا 98% باقیمانده در حالت شیمیایی به صورت بی‌کربنات و کربنات است [1].

از این رو بررسی روش‌های تولید سوخت از این منبع حائز اهمیت می‌باشد. اهمیت دیگر این فرآیند و لزوم اجرای آن به دلیل وجود دی‌اکسیدکربن در آب و مضرات آن برای موجودات دریایی می‌باشد؛ همچنین دی‌اکسیدکربن باعث اسیدی‌تر شدن آب می‌شود که بیوسیستم‌های اقیانوس را تحت تاثیر قرار می‌دهد. در صورت اجرای این طرح، می‌توان میزان قابل توجهی از دی‌اکسیدکربن موجود در آب دریا را جذب کرد؛ بنابراین این موضوع از دیدگاه زیست محیطی نیز حائز اهمیت می‌باشد.

بخش نظری

کلیات فرآیند تولید سوخت شامل دو مرحله‌ی اساسی می‌باشد:

در مرحله‌ی نخست جداسازی هیدروژن و دی‌اکسیدکربن از آب دریا صورت می‌پذیرد. در مرحله‌ی دوم کربن و هیدروژن در حضور کاتالیزورهایی بر پایه فلزات، هیدروکربن‌های غیراشباع یا اولفین‌ها را تولید می‌کنند؛ این مرحله سنتز فیشر-تروپش نامیده می‌شود. در واقع سنتز فیشر-تروپش یک فرآیند کاتالیزوری می‌باشد، که در آن گاز سنتز که مخلوطی از هیدروژن و کربن مونوکسید می‌باشد به هیدروکربن‌ها تبدیل می‌شود [2].

در ادامه به بررسی روش‌های جداسازی دی‌اکسید کربن و هیدروژن از آب دریا پرداخته خواهد شد. اولین روش برای جداسازی کربن دی‌اکسید از آب دریا هیدروژناسیون کاتالیستی (کاتالیزوری) دی‌اکسیدکربن به مواد شیمیایی خام با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره به عنوان تقویت کننده می‌باشد.

هیدروژناسیون دی‌اکسیدکربن به هیدروکربن‌ها بر روی یک کاتالیزور K / Mn / Fe پراکنده شده بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره‌ای¹ (MWCNT) در سال 2010 توسط دورنر² و همکاران بررسی شده است

¹ Multi-walled carbon nanotubes

² Dorner



[3]. در این کار رزین‌های تبادل یونی برای تعیین اینکه آیا می‌توانند به عنوان روشی منطقی و عملی برای استخراج دی‌اکسیدکربن از آب دریا مورد استفاده قرار بگیرند، مورد بررسی قرار گرفت. رزین‌های تبادل آنیون بازی قوی به عنوان یک روش مستقیم برای گرفتن دی‌اکسیدکربن محدود به شکل بی‌کربنات از آب دریا مورد استفاده قرار گرفته شد. نتایج نشان می‌دهد که بی‌کربنات حتی در شرایطی مانند آب دریا که غلظت کلرید 240 برابر بیش‌تر از بی‌کربنات است با کلرید رقابت می‌کند. عیب عملکرد رزین‌های تبادل آنیونی بازی قوی در یک محیط دریایی، ظرفیت دی‌اکسیدکربن است. ظرفیت رزین دی‌اکسیدکربن در آب دریا 0/07 میلی‌گرم در گرم رزین، اندازه‌گیری شده است. برای تولید 100000 گالن سوخت در روز، تخمین زده می‌شود، 8700 تن بر دقیقه رزین برای این فرآیند لازم باشد. علاوه بر این، مطالعات نشان می‌دهد که با وجود آنیون‌های کلرید بدون استفاده از یک باز قوی مانند هیدروکسید سدیم، رزین‌های تبادل آنیونی بازی قوی بازسازی می‌شود. اگرچه چنین روندی ممکن است برای عملیات در خشکی امکان‌پذیر باشد، اما مقدار و وزن رزین و روش احیاء برای کاربردهای مستقر در دریا عملی نخواهد بود.

رزین‌های تبادل کاتیونی اسید قوی روش غیر مستقیم برای گرفتن دی‌اکسیدکربن محدود به شکل بی‌کربنات از آب دریا ارائه می‌دهند. نتایج مشاهدات دورنر و همکاران نشان می‌دهد که رزین‌های تبادل کاتیونی قوی قادر به اسیدی کردن آب دریا هستند و می‌توانند به طور مکرر و مؤثر توسط آب احیا شوند. ظرفیت رزین (0/32 میلی‌گرم دی‌اکسیدکربن بر گرم رزین) و سهولت در بازسازی باعث می‌شود این ماده به مراتب از این نوع کاربردها بسیار سودمندتر از رزین‌های تبادل آنیونی باشد. در حالی که آب دیونیزه شده جایگزین بسیار خوبی برای اسیدهای قوی مانند اسید هیدروکلریک است، میزان آب در واحد وزن رزین مورد نیاز برای بازسازی رزین (135 میلی‌لیتر در گرم رزین) بسیار بیش‌تر از حجم دی‌اکسیدکربن بازیابی شده است. بنابراین، این رویکرد برای یک برنامه مستقر در دریا اگر چه عملی است، اما فرآیند ایده‌آل نیست.

یکی دیگر از روش‌های استخراج دی‌اکسیدکربن، $BP\text{MED}^3$ یا الکترودیالیز غشای دوقطبی است [4]. این روش توسط ایسمان⁴ و همکاران در سال 2011 مورد بررسی قرار گرفته است و قادر است با صرف 242 کیلوژول انرژی، 59% از دی‌اکسیدکربن حل‌شده را جداسازی کند. در این فرآیند CO_2 به سیستم $BP\text{MED}$ پمپاژ شده و از آن دو جریان حاصل می‌شود: جریان اسیدی و بازی. در جریان اسیدی، یون‌های HCO_3^- و CO_3^{2-} در ورودی آب دریا، به CO_2 محلول تبدیل می‌شود. سپس محلول اسیدی عاری از CO_2 می‌تواند با محلول بازی ترکیب شده، و pH خنثی را ایجاد کند و در نهایت مجدداً به آب دریا بازگردانده شود.

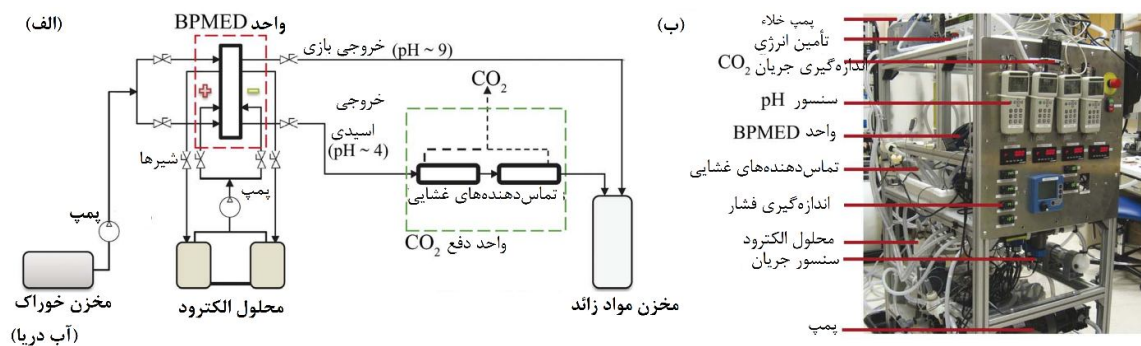
سیستم کامل آزمایشگاهی $BP\text{MED}$ در شکل 1 نمایش داده شده است. واحد $BP\text{MED}$ شامل 9 سلول غشایی است و همانطور که اشاره شد، جریان آب دریا را به دو جریان اسیدی و بازی تقسیم می‌کند. گاز CO_2 ، از جریان اسیدی با استفاده از عاری‌سازی خلاء و تماس گیرنده‌های غشایی تجاری (2 سلول-مابع X50 فیبری نوع 8×2.5 از غشای نوع شارلوت⁵)، جدا شده و دو جریان اسیدی با pH 4 و بازی با pH 9 به

³ Bipolar membrane electro dialysis

⁴ Eisaman

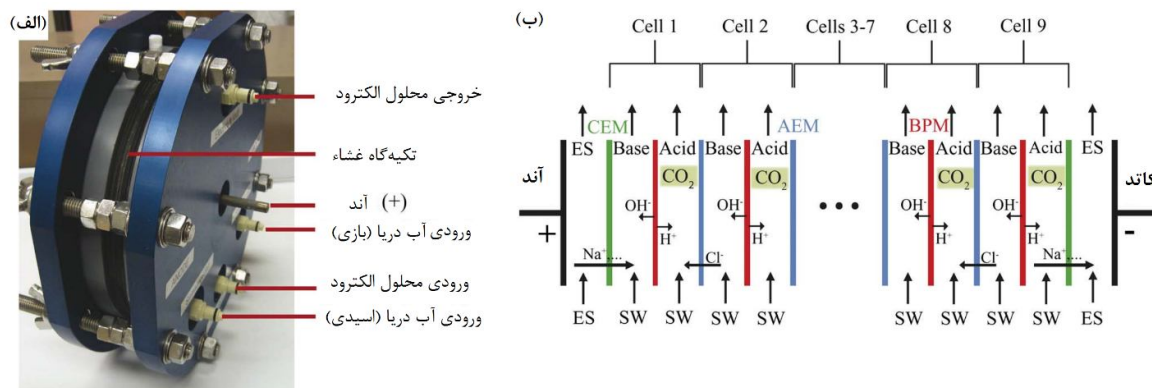
⁵ Membrana-Charlotte

منظور ایجاد جریان خنثی با یکدیگر ترکیب شده و به عنوان جریان باقیمانده مجدداً وارد آب دریا می‌شوند؛ این در حالیست که محلول الکتروود مدام به اجزاء آند و کاتد پمپاژ می‌شود. گازهای حاضر در آند و کاتد در خروجی محلول قبل از ترکیب محلول‌ها در مخزن محلول الکتروود، به‌طور جداگانه تخلیه می‌شوند.



شکل 1- (الف) شماتیک طرح آزمایشی. الکتروود یالیز غشای دو قطبی BPMED. (ب) تصویر سیستم آزمایشی [4].

با استفاده از پمپ‌های (موتور IDNM3534 و میکرودرایو VS1MX، شرکت الکتریکی بالدور⁶) و شیرها، نرخ جریان و فشار آب دریا و محلول الکتروود، کنترل می‌شود. تعادل فشار در میان تمامی اجزاء در واحد BPMED، بسیار ضروری است. زیرا از آسیب‌های مکانیکی به غشاء و همچنین اختلاط نامطلوب جریان‌ها در غشاء، جلوگیری به عمل می‌آید.



شکل 2- (الف) تصویر و (ب) شماتیک واحد BPMED آب دریا. محلول الکتروود ES⁷، آب دریا SW⁸، غشای تبادل کاتیون CEM⁹، غشای تبادل آنیون AEM¹⁰، غشای دو قطبی BPM¹¹. در پنل (الف)، سمت مقابل واحد که

⁶ Baldor

⁷ Electrode solution

⁸ Sea water

⁹ cation exchange membrane

¹⁰ anion exchange membrane

¹¹ Bipolar membrane



قابل مشاهده نیست، شامل کاتد (-)، محلول الکتروود برای کاتد، آب دریا (اسید) و آب دریای خروجی (باز) است [4].

شکل 2 طراحی واحد BPMED را با 9 سلول سری با جزئیات بیشتری به نمایش می‌گذارد. هر سلول، محفظه‌ی محلول بازی، غشای دوقطبی، محفظه‌ی محلول اسیدی، و غشای انتقال آنیونی است. در انتهای هر توده‌ی غشایی، یک غشای تبادل کاتیونی به منظور جداسازی توده‌ی غشایی از محفظه‌ی الکتروودی استفاده شده است. در ولتاژ اعمال شده، انحلال آب در غشای دوقطبی و غشاهای مبتنی بر انتخاب‌پذیری یونی، که شامل یک غشای دوقطبی است، انتقال یون‌های H^+ ، از یک سمت غشای دوقطبی به سمت دیگر آن و OH^- را در جهت مخالف آن حاصل می‌کند. غشای تبادل آنیونی و غشای تبادل کاتیونی، همان‌طور که از نامشان مشخص است، اجازه‌ی انتقال بارهای مثبت و منفی را از غشاء صادر می‌کنند. ویژگی‌های غشاء، مانند مقاومت الکتریکی، قدرت و ضخامت، توسط شرکت تولیدکننده ارائه می‌شود. الکتروودها از جنس تیتانیوم هستند که با یک آیرودیوم-روتینیوم (الکتروودهای سفارشی شرکت De Nora) پوشش داده شده‌اند. محفظه‌های محلول، بین غشاهای مجاور، با اسپیسرهای پلی‌اتیلن با ضخامت 762 میلی‌متر پر شده‌اند و این محفظه‌ها در برابر نشتی با استفاده از فشار محوری و واشر $EPDM^{12}$ با ضخامت 794 میلی‌متر مقاوم می‌شوند. هر غشاء دارای یک میدان فعال 180 سانتی متر مربعی است.

همان‌طور که اشاره شد بازده استخراج کربن غیرآلی در این روش 59% از مقدار کلی آن است که مقدار انرژی مصرفی آن 242 کیلوژول بر مول دی‌اکسیدکربن است. برای قرار دادن این عدد، به سادگی با توجه به واکنش سه مول H_2 و یک مول دی‌اکسیدکربن برای تشکیل یک مول متانول (CH_3OH)، با LHV برابر 644 $kJ\ mol^{-1}$ با راندمان کلی ذخیره انرژی 20 درصد، انرژی استخراج دی‌اکسیدکربن آن هم به میزان 242 کیلوژول بر مول دی‌اکسیدکربن تنها 7/5% از انرژی مورد نیاز ورودی را نشان می‌دهد.

این فناوری پتانسیل قابل‌توجهی در طیف وسیعی از زمینه‌ها، از جمله کاهش دی‌اکسیدکربن و سوخت‌های مایع کربن هسته‌ای دارد. نکته مهم این است که BPMED فناوری است که در حال حاضر برای بسیاری از کاربردهای متنوع در مقیاس تجاری مستقر شده است، و انتظار می‌رود عملکرد یک سیستم دی‌اکسیدکربن مقیاس تجاری حتی بهتر از نتایج نشان داده شده در اینجا (به دلیل اثرات مختلف مطلوب با مقیاس) باشد.

روش سوم بازیافت دی‌اکسیدکربن توسط انتقال فاز از یک سیستم آب دریا با استفاده از غشاهای قابل نفوذ گازی چندلایه است. در جداسازی آب دریا با بی‌کربنات سدیم و غشاهای نفوذ پذیر گازی 2400 سلگارد (Celgard)، زمانی که دی‌اکسیدکربن گازی از محلول آب دریایی به وسیله نفوذ از طریق غشاهای نفوذ پذیر گاز در فشارهای بالا حذف می‌شود، یون بی‌کربنات نسبت به دی‌اکسیدکربن و کربنات بیشتر است. نفوذ پذیری دی‌اکسیدکربن توسط انتقال فاز از محلول‌های بی‌کربنات، به علت استفاده از چند لایه غشاء نفوذ پذیر گاز، تنها در فشار بیش از 100 psi ممکن است. لایه‌های چندگانه، نفوذپذیری آب را در فشارهای پایین تر و

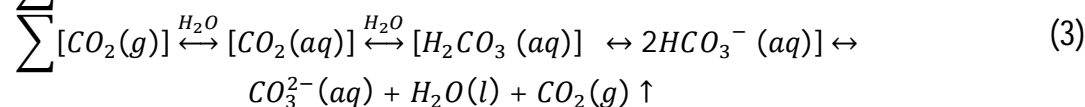
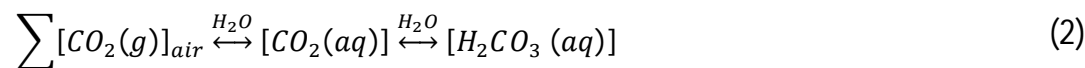
¹² Ethylene propylene diene monomer

بالاتر از نقطه‌ی حباب Young-Laplace از لایه‌های تک نفوذی به حداقل می‌رساند، اما بازده و میزان نفوذپذیری گاز تا حد زیادی کاهش می‌یابد [5].

غلظت کلی دی‌اکسیدکربن:

$$\sum [CO_2]_T = [CO_2(aq)] + [HCO_3^-(aq)] + [CO_3^{2-}(aq)] \quad (1)$$

بی‌کربنات و کربنات حل شده در تعادل با این گونه اسیدهای کربنیک حل شده در معادله‌ی 2 و 3 نشان داده شده است.



میزان کربن موجود در اقیانوس‌ها و دریاها بالغ بر 38000 گیگاتن است. تقریباً 95% این کربن‌ها به شکل HCO_3^- است؛ این یون به همراه CO_3^{2-} موجب بافری شدن و نگهداشتن pH آب هستند و در عمق 100 متر اولیه مقدار آن ثابت است.

بازیافت دی‌اکسیدکربن توسط انتقال فاز از یک سیستم آب دریا با استفاده از غشاهای قابل نفوذ گازی چندلایه توسط ویلوئر¹³ و همکاران در سیستم‌های آب دریا و بی‌کربنات برای بررسی امکان استخراج دی‌اکسیدکربن در شکل یونی بی‌کربنات و کربنات با استفاده از پیکربندی غشاء قابل نفوذ گازی چند لایه، در پایین، نزدیکی و بالاتر از فشار نقطه‌ی حباب تک لایه (100، 250، 500، 1000 psi) بررسی شد [5]. به طور خلاصه نتایج نشان می‌دهد که بی‌کربنات به نظر می‌رسد به تعادل رسیده و میزان نفوذ دی‌اکسیدکربن ممکن است به اندازه کافی بالا باشد تا تحقیقات بیش‌تر در مورد غشاهای نفوذ پذیر گاز در سیستم‌های اقیانوس باز صورت گیرد. از مزایای استفاده از غشاهای قابل نفوذ گازی در بیش از 100 psi در یک سیستم بسته، توانایی استخراج دی‌اکسیدکربن به علاوه گاز حل شده در محلول را دارد و بدین ترتیب 5 برابر بیش‌تر دی‌اکسیدکربن تولید می‌شود. عیب این روش، کاهش میزان نفوذ گاز است.

چهارمین روش، توسعه‌ی سلول اسیدی‌سازی الکتروشیمیایی برای استخراج دی‌اکسیدکربن و هیدروژن از آب دریا می‌باشد. بر اساس تکنولوژی الکترودی‌یونیزاسیون پیوسته (CEDI¹⁴)، فرآیند اسیدی‌سازی الکتروشیمیایی هیبریدی جدیدی برای تولید مقادیر زیادی از دی‌اکسیدکربن از آب دریا توسط ویلوئر و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [1]. این روش غیرمستقیم، آب دریا را برای بازیافت دی‌اکسیدکربن از بی‌کربنات، اسیدی می‌کند. احیاء الکترولیتی رزین در تبادلات کاتیونی، اجازه می‌دهد تا تبادل و احیاء در سلول با کنترل pH آب دریا به صورت همزمان انجام شود. کاهش pH آب دریا به نظر می‌رسد متناسب با جریان اعمال شده به سلول است و CO_2 در آب اسیدی شده به راحتی در pH کم‌تر از 6 حذف می‌شود. علاوه بر این، سلول بخشی از گاز هیدروژن را بدون صرف انرژی اضافی تولید می‌کند.

¹³ Willauer

¹⁴ Continuous electrodeionization



حذف گونه‌های یونیزه شده از مایعات با دست‌کاری خواص تبادل یونی خود با استفاده از پتانسیل الکتریکی، رزین‌های تبادل یونی و غشاهای تبادل یونی نیمه پراکنده به عنوان غشاهای فعال، از دیگر کاربردهای CEDI است. در حال حاضر، سیستم‌های تصفیه آب صنعتی بر اساس این اصول دارای ظرفیت‌های بین 0/8 تا 400000 گالن بر ساعت می‌باشند. در pH کم‌تر از 6، برابر یا مساوی 6، بی‌کربنات محلول و کربنات در آب دریا دوباره با گاز دی‌اکسیدکربن به تعادل رسانده می‌شود [1].

در طرح توسعه‌یافته ویلوئر¹⁵ و همکاران، سلول تولید دی‌اکسیدکلر تجاری به عنوان یک سلول اسیدیتة الکتروشیمیایی به کار گرفته شده است [1]. این فرآیند ترکیبی جدید از مزایای مکانیسم‌های احیای الکتریکی CEDI و خواص انتقال یونی برای کنترل و کاهش pH آب دریایی استفاده می‌کند. همزمان، فرآیند گاز هیدروژن را از طریق جداسازی الکترولیتی از آب در بخش کاتد تولید می‌کند. این روش توصیف شده، بسیار متفاوت از روش‌های الکترولیز سنتی است که به طور خاص برای تولید هیدروژن و اکسیژن از آب دریا ویا آب شیرین طراحی شده است. بیش‌تر زیردریایی‌های مدرن نظامی اکسیژن تنفسی خود را از طریق الکترولیز آب شیرین تولید می‌کنند. چالش تکنولوژی الکترولیز برای تولید هیدروژن، شکل‌گیری گاز کلر است و به همین ترتیب، الکترودها اصلاح می‌شوند به طوری که تنها اکسیژن در آند احاطه شود.

ویلوئر و همکاران سلول اسیدی‌سازی الکتروشیمیایی را با آب دریای مصنوعی و آب دریای کی وست¹⁶ به چالش کشیدند تا مشخص شود که آیا می‌توان آن را به عنوان یک روش علمی و عملی برای استخراج مقادیر زیادی دی‌اکسیدکربن از آب دریا با سرعت و به صورت کارآمد استفاده کرد. آب دریای کی وست شرایط نمونه‌ای را که در یک فرآیند واقعی اقیانوس برای بازیافت دی‌اکسیدکربن با آن روبرو می‌شوند، شبیه سازی می‌کند. این فرآیند اسیدی شدن، بی‌کربنات موجود در آب دریا را به فرم دی‌اکسیدکربن محلول که به راحتی بازیافت می‌شود، تبدیل می‌کند. در طول آزمایشات، تولید الکترولیت اسید نشان داده شد، که اجازه می‌دهد تبادل یونی همزمان و مداوم و بازسازی در سلول رخ دهد. این امر نیاز به بازسازی توسط اسیدهای خطرناک را که برای استفاده در دریا ایده‌آل نیستند، از بین می‌برد. میزان تبادل و بازسازی یون در داخل سلول تابعی از جریان و ولتاژ اعمال شده است. پایین آمدن pH آب دریا توسط سلول اسیدی‌سازی یک فرآیند غشایی برقی است، جایی که pH پساب آب دریا متناسب با جریان و مستقل از رسانه‌های موجود در محفظه است. مطالعات نشان داد که دی‌اکسیدکربن به آسانی از pH آب کم‌تر از 6 از آب دریا خارج می‌شود. چربی‌زدایی خودبه‌خود و تقریباً کامل در نمونه‌های آب دریا با pH برابر 5 و کم‌تر مشاهده شد. در نمونه‌برداری از آب دریا با pH بالاتر از 5 آبگیری در خلاء قرار صورت گرفت. رابطه‌ی بین غلظت بی‌کربنات آب دریا، جریان و pH آب دریا از نظریه‌ای که آب دریا کی وست در زمان اسیدی شدن نشان داد، پیروی کرد. مجموعه آزمایشی امکان بازیابی بیش‌تر از 95% را ندارد. تولید گاز هیدروژن در کاتد به عنوان محصول فرعی، اندازه‌گیری نشده است. اما از آنجا که مقدار H₂ تولید شده در کاتد متناسب با جریان اعمال شده است، احتمالاً جریان اعمال شده به سلول می‌تواند افزایش یابد تا حتی گاز هیدروژن بیش‌تری تولید شود. توانایی

¹⁵ Willauer

¹⁶ Key west

سلول برای تولید بخشی از هیدروژن مورد نیاز به عنوان مواد اولیه باعث کاهش اثر عملیاتی کل فرآیند می‌شود، بنابراین این فناوری به طور بالقوه امکان پذیرتر می‌شود.

در ادامه به بررسی روش‌های مختلف جداسازی هیدروژن از آب دریا پرداخته خواهد شد.

روش اول تولید هیدروژن فتوکاتالیزوری از آب دریا است؛ تولید هیدروژن به صورت فتوکاتالیزوری از آب دریا با پیش تصفیه ساده، با سوسپانسیون $La_2Ti_2O_7$ در زیر نور ماوراء بنفش، سوسپانسیون CdS / TiO_2 در زیر نور مرئی، و فیلم Fe_2O_3 تحت شرایط فتوالکتروشیمیایی توسط سانگ مین¹⁷ و همکاران بررسی شده است [6]. در همه‌ی این موارد، شکل‌گیری گاز کلر مضر، تشخیص داده نشد.

تولید هیدروژن به شیوه‌ای اقتصادی و پایدار، امری ضروری و حائز اهمیت است. این ایده می‌تواند برای تولید انرژی هیدروژن از فراوان‌ترین منبع انرژی موجود در زمین (که خورشید است) و فراوان‌ترین منبع طبیعی روی زمین (که آب است) محقق شود. یکی از فناوری‌های این فرآیند، شکست آب به صورت فتوکاتالیزوری (PWS¹⁸) است. با توجه به افزایش قیمت هیدروژن در سال‌های اخیر این فرآیند بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تقریباً تمام مطالعات PWS تاکنون در آب خالص (آب مقطر) انجام شده است، اگرچه برخی از مواد افزودنی مانند $NaOH$ ، KOH و Na_2CO_3 در آب خالص برای افزایش راندمان تولید هیدروژن، حل شده است. بنابراین، در دسترس بودن آب خالص اولین مورد برای تولید هیدروژن فتوکاتالیزوری است. اگرچه آب بر روی زمین فراوان است، اما آب خالص کمیاب است زیرا 93% از آب زمین در اقیانوس‌ها و دریاها وجود دارد و بیش‌تر آب باقیمانده به عنوان یخچال در مناطق قطبی قرار دارد. بنابراین، به‌دست آوردن آب خالص از محیط اطرافمان بدون فرآیندهای گران قیمت تصفیه آب دشوار است. آب دریا اگرچه خالص نیست، اما در دسترس‌ترین آب موجود در زمین است.

پیش از این در مطالعات گذشته، روش‌های تولید هیدروژن از آب دریا از طریق الکترولیز یا باکتری‌های فتوسنتزی دریایی توسط بوکریس¹⁹ و همکاران ارائه شده است [7]. با این وجود، این روش‌ها به دلیل تولید کلر مضر، راندمان پایین و هزینه بالا، کارآمد نیستند. حال به بررسی تولید هیدروژن از آب دریای طبیعی با پیش تصفیه ساده، به طور فتوکاتالیزوری که توسط سانگ مین و همکاران ارائه شده است، می‌پردازیم.

سانگ و همکاران سه سیستم برای ارزیابی تولید هیدروژن فتوکاتالیزوری از آب دریا را به کار گرفتند. سوسپانسیون $La_2Ti_2O_7$ در زیر نور ماوراء بنفش، تعلیق CdS / TiO_2 در زیر نور مرئی، و فیلم Fe_2O_3 در شرایط فتوالکتروشیمیایی صورت گرفت.

به طور خلاصه در مورد فتوکاتالیزور $NiO / Ni / La_2Ti_2O_7$ دارای تابش اشعه ماوراء بنفش، میزان تکثیر H_2 از NSW^{20} تقریباً نیمی از آب خالص بود. همچنین نشان داده شد که Mg^{2+} عامل اصلی کاهش نرخ تکثیر هیدروژن از آب دریا است. بنابراین، فعالیت تولید هیدروژن فتوکاتالیزوری از NSW می‌تواند با حذف انتخابی یون منیزیم از طریق پیش تصفیه ساده افزایش یابد. نمک‌زدایی خفیف نیز می‌تواند عملکرد را بهبود

¹⁷ Sang Min

¹⁸ Photocatalytic water splitting

¹⁹ Bockris

²⁰ Natural seawater



بخشد. برای فتوکاتالیزور نانوکامپوزیت $Pt-CdS/TiO_2$ با نور قابل مشاهده در حضور سولفید/سولفیت به عنوان اهداکننده الکترون، میزان تکثیر H_2 از NSW بسیار بالاتر از زمانی بود که یک محلول رقیق سولفید/سولفیت استفاده شد. بنابراین، تولید H_2 فتوکاتالیزوری از آب دریا را می‌توان با مواد مختلف فتوکاتالیزوری و شرایط واکنش متفاوت به دست آورد. عملکرد آب دریا به طور کلی پایین تر از آب خالص است، اما می‌تواند با پیش تصفیه‌های ساده بهبودیابد.

دومین روش، تولید هیدروژن خورشیدی از آب دریا با فتوآند بهبودیافته $BiVO_4$ است. تجزیه فتوالکتروشیمیایی آب با استفاده از انرژی خورشیدی به عنوان یک روش پاک و تجدیدپذیر در تولید هیدروژن در ادامه کار بر روی فتوآند TiO_2 توسط فوجیشیما و هوندا²¹ انجام شده است [8]. عمده‌ی کارهای انجام گرفته برای تجزیه‌ی آب و تولید هیدروژن در آب شیرین صورت پذیرفته است؛ در حالی که آب دریا شامل مواد غیرارگانیک نیز می‌باشد. یون‌های فراوانی نظیر Cl^- ، در آب دریا وجود دارد که اکسیداسیون آن سریع‌تر از H_2O صورت می‌پذیرد. بنابراین، تولید هیدروژن خورشیدی در یک سلول فتوالکتروشیمیایی از تجزیه‌ی آب دریا جذابیت فراوانی را به همراه دارد. برای استفاده از این فناوری، فتوالکتروود باید از راندمان کوانتومی بالا، پایداری فتوشیمیایی مناسب، هزینه کم و فاصله باند باریک برخوردار باشد. برخی از نیمه‌هادی‌های اکسیدی ساده با فاصله‌های باند باریک، مانند هماتیت و تری‌اکسید تنگستن، به دلیل پاسخ نور مرئی آن‌ها توجه جدی را به خود جلب کرده‌اند، اما آن‌ها به ترتیب تنها در محلول‌های آبی، بازی یا اسیدی، پایداری فتوشیمیایی خوبی دارند.

اکسیدهای چند فلزی می‌توانند شرایط بهتری برای تنظیم ساختار الکترونیکی و پایداری شیمیایی در مقایسه با اکسیدهای ساده داشته باشند. به تازگی، به دلیل بازده تبدیل تئوریک بالای 9/1٪، مونوکلینیک $BiVO_4$ (با فاصله باند 2/4 eV)، یک اکسید چند فلزی، انتظارات بالایی را برای استفاده به عنوان یک فتوآند برای تولید هیدروژن ایجاد کرده است. فتوآندهای $BiVO_4$ پایداری تابشی ضعیف و بازده تبدیل فتون بسیار کم ($IPCE^{22}$) را در پتانسیل کم 1 ولت در مقابل RHE^{23} (الکتروود هیدروژن قابل برگشت) به نمایش گذاشته‌اند. از طرف دیگر، پاسخ نوری از الکتروود $BiVO_4$ در حدود 480 نانومتر است، که با تبدیل نور آبی 40 نانومتری از لبه جذب آن (520 نانومتر) همراه بوده و باعث کاهش کارایی تبدیل انرژی خورشیدی آن می‌شود. ونجون لو²⁴ و همکاران برای غلبه بر این نقص‌ها، از اصلاح سطح برای بهبود عملکرد فتوالکتروشیمیایی در تجزیه آب دریا استفاده کردند [9]. به طور خلاصه، یک سیستم هیدروژن خورشیدی کارآمد بر اساس یک فتوالکترون $BiVO_4$ متخلخل مولیبدنی توسط ونجون لو و همکاران توسعه داده شد. اصلاح با Mo به دلیل قابلیت هدایت پیشرفته و افزایش طول انتشار ممکن است به طور قابل توجهی باعث بهبود در دوره نوری شود. استفاده از یک کاتالیزور RhO_2 می‌تواند باعث بهبود بیش تر نوری از فتوالکتروژن $BiVO_4$ مولیبدنی شده و مقاومت در برابر نور در آب دریا را افزایش دهد و بازدهی استخراج هیدروژن افزایش

²¹ Fujishima and Honda

²² incident photon conversion efficiency

²³ reversible hydrogen electrode

²⁴ Wenjun Luo

پیدا می‌کند. بازده H_2 پس از 120 دقیقه نور حدود 70% است. این رویکرد برای تولید هیدروژن در محیط دریا بسیار مناسب بوده و همچنان تحقیقات بیش‌تر برای بهبود این روش توسط دانشمندان در حال انجام است.

الکترولیز بخار آب دریا یکی دیگر از روش‌های نوین در تولید هیدروژن خورشیدی می‌باشد. ابزارهای خورشیدی فتوولتائیک²⁵ برای تولید نیرویی معادل یک ابزار سوخت فسیلی معمولی نیاز به مناطق بزرگ زمینی دارند و همچنین باید برای ذخیره انرژی در مصرف انرژی مقرون به صرفه باشند تا بر غلظت نور خورشید غلبه کرده و تولید انرژی مداوم و قابل اطمینان را تأمین کنند. تجزیه و تحلیل اخیر از یک مرکز تولید هیدروژن خورشیدی فتوالکتروشیمیایی مشخص کرد که خروجی سالانه 1 گیگاوات به 180 کیلومتر مربع مساحت نیاز دارد [10]. دشواری در دستیابی به این منطقه زمینی، هزینه خرید و عواقب احتمالی آن برای زیستگاه‌ها، از جمله مشکلات مربوط به کاربردهای خورشیدی در مقیاس بزرگ است. علاوه بر این، در دسترس بودن زمین ارزان قیمت همراه با نیاز به تلقیح زیاد خورشیدی، محیط‌های بیابانی را برای تاسیسات بزرگ مطلوب می‌کند، اما کمبود منابع آب در چنین مناطقی می‌تواند ذخیره‌سازی انرژی را از طریق تجزیه آب در این مقیاس، پیچیده کند. برای رفع هر دو این معایب، روشی برای تولید سوخت هیدروژن از انرژی خورشیدی با تکثیر بخار آب دریا از رطوبت محیط در شرایط اقیانوس نزدیک به سطح توسط سودش کوماری²⁶ و همکاران ارائه شد [10]. با استفاده از الکترولیز غشای تبادل پروتونی با هوای مرطوب شده توسط آب دریا در رطوبت نسبی 80% در آند و N_2 خشک در کاتد، مقدار جریان الکتریسیته کافی برای کار در حوالی نقطه تبدیل حداکثر انرژی هنگامی که توسط یک آمورف سه‌گانه اتصال Si خورشیدی هدایت می‌شود، حفظ شد. سلول مساحتی معادل نوسانات در محتوای آب و هوای جو نشان داد که حداقل اثر را در بازده خورشیدی به هیدروژن داشته و با رطوبت نسبی بیش از 30%، 6% باقی ماند. تولید مستقیم H_2 با هدایت خورشیدی از بخار آب دریا در بیش از 4/5 میلی‌آمپر بر سانتی متر مکعب برای زمان بیش از 90 ساعت برقرار شد. بازده تبدیل خورشیدی به هیدروژن محاسبه شده قبل و بعد از 50 ساعت کار از 6% به 6/3% رسید که در مقایسه با ورودی آب دریا به عنوان خوراک که با افت از 6/6% به 0/5% است، بهتر می‌باشد. به طور خلاصه، با استفاده از ترکیبی از فتوولتائیک‌های مناسب در یک سیستم با یک الکترولیز بخار آب دریا، آب بسیار زیاد اقیانوس می‌تواند با به حداقل رساندن هزینه‌های تعادل سیستم به هیدروژن تبدیل شود. امکان دستیابی به تجزیه‌ی بخار آب در رویکردی ایجاد شده است که از مشکلات مربوط به رسوب کاتالیزور در ارتباط با آب دریا را از بین می‌برد. شرایطی برای الکترولیز بخار تغذیه شده توسط سودش کوماری و همکاران فراهم شد تا بتواند تولید H_2 از رطوبت محیط در راندمان‌های قابل مقایسه با الکترولیت مایع را در پی داشته باشد [10]. این مفهوم می‌تواند یک بازار جدید در تاسیسات خورشیدی دریایی با ذخیره انرژی داخلی برای حل مسئله متناوب، به حداقل رساندن میزان استفاده از اراضی و تأثیرات زیست محیطی آرایه‌های خورشیدی ایجاد کند.

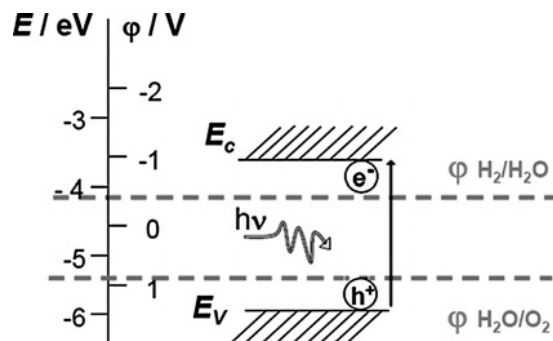
²⁵ Photovoltaic

²⁶ Sudesh Kumari



اخیرا استفاده از فتوآندهای اکسید فلزی برای تولید هیدروژن خورشیدی مورد توجه قرار گرفته است. تولید هیدروژن خورشیدی از طریق تجزیه آب شیمیایی بر اثر نیروی تابشی، توسط مواد نیمه‌هادی جذاب است، زیرا هم قابل تجدید است و بر خلاف منابع هیدروژن فعلی مانند گاز طبیعی منجر به فرآورده‌های فرعی نمی‌شود. از این‌رو، توسعه این مواد نیمه‌هادی از زمان کشف آن‌ها از 30 سال پیش، آغاز شده است. از جمله عوامل مهم مؤثر در انتخاب ماده نیمه‌هادی برای فتوالکترولیز آب می‌توان به انرژی گپ باند، پتانسیل باند و پایداری در برابر فتو خوردگی²⁷ اشاره کرد. مورد دوم تمرکز روی اکسیدهای فلزی است. طراحی دقیق فیلم‌های نازک از مواد فتوکاتالیزور می‌تواند مسیرهای احتمالی ضرر و زیان در عملکرد، را از بین ببرد. روش‌هایی برای غلبه بر این مشکلات مانند اتصال یک فتوآند برای تجزیه آب به یک سلول فتوولتائیک در یک دستگاه "سلول پشت سر هم" توسط الکساندر²⁸ و همکاران ارائه شده است [11].

رابطه‌های نیمه‌هادی / محلول با نور خورشید منجر به تجزیه آب می‌شود. در اکثر موارد، یک سلول فتوالکترولیز شامل یک فتوآند نیمه‌هادی از نوع n است که با یک کاتد فلزی معمولی همراه است. اکسیدهای فلزی تنها نیمه‌هادی‌هایی هستند که از نظر فتوشیمیایی در آب پایدار هستند. مشکلی که پیش رو است، این است که اکثر اکسیدهای نیمه‌هادی دارای انرژی گپ باند بالا برای جذب نور مرئی کارآمد هستند. همان‌طور که در شکل 3 نشان داده شده است، پتانسیل باند انتقال، CB^{29} ، لبه نیمه‌هادی ایده‌آل باید از پتانسیل اکسایش-کاهش H^+ / H_2 منفی‌تر باشد. به طور مشابه، پتانسیل باند، VB^{30} ، باید مثبت‌تر از قسمت مربوط به پتانسیل O_2 باشد.



شکل 3- موقعیت‌های باند انرژی یک فتوکاتالیزور تجزیه‌کننده آب ایده‌آل که در آن پتانسیل هیدروژن و اکسیژن در سطح باند انتقال و ظرفیت قرار دارد. پتانسیل اکسایش-کاهش با محلول $pH=7$ مطابقت دارد و در مقابل SHE داده شده است [11].

در این کار برای نخستین بار از اکسید تیتانیوم برای تجزیه آب به روش فتوالکتروشیمیایی استفاده شده است. به طور خلاصه در این روش مواد اصلی نیمه‌هادی از نوع n که پتانسیل تجزیه آب در فتوآنها را دارند، مورد بررسی قرار گرفتند. این نیمه‌هادی‌ها باید دارای عدم تحرک شیمیایی و عدم خوردگی در شرایط

²⁷ Photocorrosion

²⁸ Bruce D. Alexander

²⁹ Conduction band

³⁰ Valence band

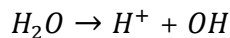
فتواکسیداسیون آب باشند. هیچ یک از مواد موجود در دسترس هنگام اتصال به یک کاتد فلزی، نمی‌توانند به طور مستقیم آب را تجزیه کنند. برخی از اکسیدهای نیمه‌هادی از نظر تجزیه شیمیایی بر اثر نیروی تابشی به واسطه‌ی انرژی گپ بالا، پتانسیل دریافت طیف خورشیدی را دارند، اما در اثر موقعیت‌های نامناسب انرژی باند خود مانع تجزیه کامل آب می‌شوند. همچنین برای تجزیه آب می‌توان از یک سلول تجزیه شیمیایی بر اثر نیروی تابشی که به طور الکتریکی به پشت یک فتوالکتروزور متصل شده، استفاده کرد. چنین پیکربندی سلول دوقلو "سلول پشت سر هم" نامیده می‌شود و با توجه به انتخاب سلول PV انعطاف‌پذیری بالایی را ارائه می‌دهد. از طرف دیگر، به نظر می‌رسد که انتخاب PEC^{31} محدود به WO_3 ، $a-Fe_2O_3$ و احتمالاً $BiVO_4$ فتوآنها باشد. فاز هماتیت اکسید آهن دارای کم‌ترین گپ باند است، اما در اکسید تنگستن پتانسیل شروع نور جریان به طور قابل توجهی کم‌تر و راندمان بهتر را نشان می‌دهد. علاوه بر این، فتوآندوهای WO_3 به طور مؤثر در حضور گونه‌های آلی در محلول مورد نظر اکسیداسیون شده، همراه با تولید هیدروژن در کاتد فلزی عمل می‌کنند. اجرای صنعتی روش مذکور که بازدهی نسبتاً مطلوبی را برای هیدروژن نشان می‌دهد، مستلزم بررسی عملکرد سایر مواد برای ایجاد اکسیدهای مختلط و مقایسه با روش پیشنهادی است که امروزه در دست بررسی می‌باشد.

یکی از پرکاربردترین و قدیمی‌ترین روش‌ها برای تولید هیدروژن، الکترولیز آب می‌باشد. برای اولین بار در سال 1800، الکترولیز آب به وسیله ویلیام نیکلسون و آنتونی کارلایل³²، صوت گرفت که منجر به آزاد شدن هیدروژن در کاتد و اکسیژن در آند شد. اصول الکترولیز آب اولین بار توسط مایکل فارادی در سال 1820 میلادی ارائه گردید و فرآیندی است که طی آن هیدروژن و اکسیژن از آب تولید می‌شود. لغت Lysis به معنی حل شدن و یا از هم جدا شدن می‌باشد؛ همچنین لغت الکترولیز در حقیقت به معنای شکستن و جدا کردن (در اینجا آب) با استفاده از جریان برق می‌باشد. الکترولیز آب فرآیند بسیار ساده‌ای می‌باشد که طی آن جریان برق را از میان محلولی که شامل آب و الکترودها می‌باشند، می‌گذرانند. مطابق شکل 4 طرز کار دستگاه الکترولیز به این صورت است که قطب منفی باتری به کاتد (الکتروده منفی) و قطب مثبت باتری به آند (الکتروده مثبت) متصل می‌شود. در الکتروده آند تمایل به جذب الکترون‌ها وجود دارد. آب دارای هدایت الکتریکی پایینی برای عبور جریان الکتریکی می‌باشد به این خاطر برای افزایش هدایت الکتریکی در فرآیند الکترولیز به آن الکترولیت اضافه می‌کنند. شکل 4 شماتیک کلی الکترولیز آب را نشان می‌دهد [12].

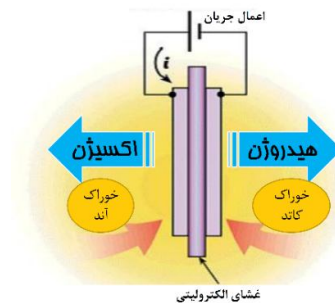
مولکول‌های آب در اطراف الکتروده کاتد به یون‌های OH^- و H^+ تفکیک می‌شود و مقدار مولکول‌های آب در اطراف کاتد کاهش می‌یابد و غلظت یون هیدروکسید بالا می‌رود. انتظار می‌رود که مولکول آب به یک یون H^+ و یک یون OH^- تفکیک شود، اما این اتفاق رخ نمی‌دهد برای اینکه اتم اکسیژن دارای الکترون‌گاتیوی بیش‌تری نسبت به اتم هیدروژن می‌باشد.

³¹ Photoelectrolysis cell

³² William Nicholson and Anthony Carlisle



(4)



شکل 4- شماتیک الکترولیز آب

بنابراین این مسئله باعث می‌شود که سطح بیرونی کاتد کاملاً توسط یون‌های هیدروکسید پوشیده شود، اما یون H^+ فاقد پروتون می‌باشد و تلاش زیادی کرده تا یک الکترون گرفته و بصورت یک اتم هیدروژن در می‌آید:



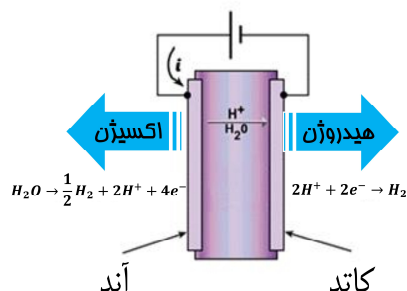
این اتم هیدروژن با اتم هیدروژن دیگری برخورد کرده و تشکیل یک مولکول گاز هیدروژن را می‌دهد و این مولکول گاز هیدروژن به صورت حباب‌هایی از سطح آب خارج می‌شود:



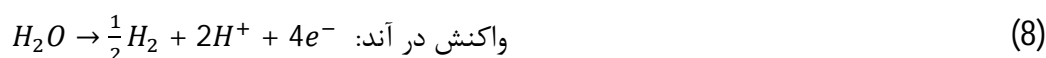
در عین حال یون‌های هیدروکسید ($-OH$) به سمت آند مهاجرت کرده و به سطح آند می‌رسند. آند الکترون‌های اضافی را که یون‌های هیدروکسید از هیدروژن گرفته بود، را پس می‌گیرد و یون هیدروکسید مجدداً با سه مولکول هیدروکسید دیگر تشکیل یک مولکول گاز اکسیژن و دو مولکول آب می‌دهد. مولکول اکسیژن پایدار بوده و به صورت حباب‌هایی به سطح آب می‌آید.



شکل 5 اجزای تشکیل دهنده الکترولیز آب به همراه واکنش‌های صورت گرفته را نشان می‌دهد.



شکل 5- اجزای تشکیل دهنده الکترولیز آب به همراه واکنش‌های صورت گرفته



با وجود هزینه نسبتاً بالای این روش، کارایی آن قابل قبول بوده و برای استفاده در محیط دریاها و اقیانوس‌ها مناسب ارزیابی می‌شود.

پس از جداسازی هیدروژن و دی‌اکسیدکربن، فرآیند فیشر-تروپش برای تولید سوخت جت انجام می‌شود. سنتز فیشر-تروپش یک فرآیند کاتالیزوری می‌باشد که در آن گاز سنتز که مخلوطی از هیدروژن و کربن مونوکسید می‌باشد به هیدروکربن‌ها تبدیل می‌شود. همانطور که اشاره شد گاز سنتز با استفاده از اصلاح بخار گاز طبیعی، زغال سنگ و زیست توده تولید می‌شود. این فرآیند در سال 1925 کشف شد و در کشور آلمان به منظور تبدیل زغال سنگ به هیدروکربن‌ها به صورت صنعتی درآمد. بعد از جنگ جهانی دوم کشور آلمان 9 طرح فیشر-تروپش را پیاده سازی کرد اما با توجه به قیمت پایین نفت در آن زمان این طرح‌ها مختومه شد. اما با توجه به روند صعودی قیمت نفت دوباره سنتز فیشر-تروپش که به اختصار FTS^{33} نامیده می‌شود، اهمیت پیدا کرد. شرکت ساسول³⁴ در سال 1955 از فرآیند مذکور استفاده کرده و همچنان در حال افزایش ظرفیت عملیاتی خود می‌باشد. شرکت شل³⁵ نیز طرح‌های مشابهی را در کشورهای مالزی و قطر پیاده سازی کرده است [2].

برای کاتالیزور این فرآیند معمولاً از فلزاتی استفاده می‌شود که انتقال در آن‌ها به کندی انجام می‌شود؛ مانند آهن، کبالت و رتنیوم. از این فلزات بیش‌تر به منظور تفکیک کربن مونوکسید استفاده می‌شود. همچنین استفاده از این فلزات برای واکنش هیدروژناسیون برای تشکیل هیدروکربن‌ها حیاتی و مهم می‌باشد. از بین این فلزات کبالت به دلیل قیمت پایین‌تر، تبدیل بیش‌تر کربن مونوکسید و همچنین انتخاب پذیری برای هیدروکربن بیش‌تر، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اثبات شده است که اکسیدهای همچون MnO_2

³³ Fischer-Tropsch synthesis

³⁴ Sasol

³⁵ shell



TiO_2 و V_2O_5 به عنوان تقویت کننده، بهتر از فلزاتی همچون SiO_2 و Al_2O_3 می‌باشند. همچنین تمایل به استفاده از کربن در فرآیند فیشر-تروپش در حال رشد می‌باشد. اخیراً منگنز نیز به عنوان یک تقویت کننده خوب برای کبالت مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [13]. برخی از مزایای هیدروکربن‌های تولیدی از سنتز فیشر-تروپش نسبت به نفت خام به عنوان ماده اولیه برای تولید سوخت عبارتند از: عدم وجود گوگرد، نیتروژن یا فلزات سنگین و همچنین محتوای کم آروماتیک‌ها. سوخت کروسین/جت تولیدی دارای خواص احتراق نسبتاً خوبی می‌باشد؛ همچنین دیزل تولیدی از سنتز فیشر-تروپش عدد ستان بالایی دارد و می‌توان از آن برای بهبود کیفیت سوخت تولیدی از نفت خام استفاده کرد. اولفین‌های خطی مورد نیاز در صنایع شیمیایی می‌توانند به طور مستقیم از طریق فرآیند فیشر-تروپش یا هیدروژن‌زدایی از برش‌های پارافینی تولید شوند. افزایش دما در سنتز فیشر-تروپش باعث افزایش تولید متان، تخریب کربن و غیر فعال شدن کاتالیزور می‌شود؛ همچنین طول متوسط مولکول‌ها را کاهش می‌دهد؛ این تأثیرات بسیار نامطلوب تلقی می‌شود. البته نرخ واکنش افزایش پیدا می‌کند و کیفیت بخار تولید شده توسط سیستم حذف گرمای راکتور بهبود می‌یابد که بسیار مطلوب هستند. از این رو کاربرد فناوری فیشر-تروپش شامل بهینه‌سازی می‌باشد. راکتورهای مورد استفاده، دارای قطر 10 متر و ارتفاع بیش از 30 متر هستند. کاتالیزورهای مورد استفاده در راکتورهای بستر سیال اندازه‌ای مابین 2 تا 200 میکرون را دارند. در راکتورهای بستر ثابت از اندازه‌هایی در حدود میلی‌متر استفاده می‌شود. مسئله حائز اهمیت این می‌باشد که سیستم‌های راکتور و کاتالیزور را نمی‌توان به صورت ایزوله طراحی کرد [2]. همچنین تکنولوژی جداسازی برای جدا کردن اجزای مختلف محصولات از طیف وسیع هیدروکربن‌های مایع حائز اهمیت می‌باشد. در فرآیند فیشر-تروپش یک محصول مطلوب وجود دارد، اما تأکید بیش‌تر بر اجتناب از محصولات جانبی نامطلوب می‌باشد. محصولات اصلی جدا شده عمدتاً نیاز به پردازش بیش‌تر برای تولید انواع مواد سوختی مطلوب نظیر سوخت جت و مواد شیمیایی دارند.

تجزیه و تحلیل هزینه‌ها و موازنه‌ی انرژی چالش مهمی برای تولید سوخت جت از آب دریا از طریق دی‌اکسیدکربن و هیدروژن موجود در آب است. ویلوئر³⁶ و همکاران به بررسی هزینه سرمایه، بهره‌برداری و نگهداری و هزینه‌ی تولید برق برای سنتز سوخت جت در دریا با استفاده از تبدیل انرژی حرارتی اقیانوس یا انرژی هسته‌ای پرداخته‌اند [14]. نتایج حاکی از آن است که سوخت جت را می‌توان در دریا با قیمت 3 تا 6 دلار در هر گالن تولید کرد. مقایسه این هزینه‌ها با قیمت‌های فعلی و تاریخی سوخت خریداری شده توسط وزارت دفاع آمریکا، ایده‌ای را در مورد مزایای اقتصادی و عملیاتی یک فرآیند سنتز سوخت مستقر در دریا برای نیروی دریایی این کشور فراهم می‌کند.

در اینجا، اصطلاح "سوخت جت" به محصولی اطلاق می‌شود که به عنوان پیش‌ران می‌توان برای راه‌اندازی جت استفاده شود. علاوه بر این از منظر زیست محیطی، چنین ترکیبی از فرآیندهای یکپارچه می‌تواند در کاهش دی‌اکسیدکربن جو موثر بوده و بر تغییرات آب و هوایی سود چشم‌گیری داشته باشد. در حقیقت، این

³⁶ willauer

فرآیند حذف کننده دی‌اکسیدکربن است و همچنین انتشار ترکیبات گوگرد و نیتروژن حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی حاصل از نفت را از بین می‌برد.

شکل 6، پارامترهای مورد نیاز برای تولید صد هزار گالن سوخت جت در روز را نشان می‌دهد. این تجزیه و تحلیل خلاصه مقادیر نظری مواد اولیه کربن و هیدروژن مورد نیاز برای سنتز 100000 گرم (400 متر مکعب) سوخت جت در روز، و کلیه نیازهای محدود کننده انرژی مرتبط با دستیابی به هیدروژن برای فرآیند بر اساس فناوری‌های فعلی، به عنوان اولین گام در تجزیه و تحلیل مهندسی اولیه از تمام متغیرهای فرآیند را بیان می‌کند. علاوه بر این، این تجزیه و تحلیل هزینه سرمایه، بهره‌برداری و نگهداری و هزینه‌های تولید برق بر اساس فناوری‌های فعلی را برای دو سناریوی مختلف تولید سوخت جت در دریا ارزیابی می‌کند. همانطور که اشاره شد، دو سناریو برای تولید برق برای فرآیند سوخت جت در اقیانوس‌ها پیشنهاد می‌شود: تبدیل انرژی گرمایی و انرژی هسته‌ای.

شکل 6- پارامترها برای سنتز سوخت جت به مقدار 100000 گالن در روز [14]

OTEC International LLC یک شرکت با بودجه خصوصی است که در حال تهیه و آزمایش اجزای مهم یک کارخانه چرخه رانکین OTEC است. تجزیه و تحلیل هزینه نشان می‌دهد که تولید سوخت جت توسط OTEC³⁷ یا انرژی گرمایی یا هسته‌ای، تقریباً بین 3 تا 6 دلار در هر گالن قیمت دارد. در حالی که در مقایسه با سوخت هسته‌ای نیروی دریایی آمریکا 3 دلار در هر گالن بسیار سودمند به نظر می‌رسد قیمت تجاری 6 دلار بیش از 1/7 برابر هزینه سوختی است که نیروی دریایی در حال حاضر خریداری می‌کند (شکل 6)، با این حال، در 9 سال، این سوخت تولیدشده نیروی دریایی می‌تواند به راحتی بیش از سه برابر ارزان‌تر باشد؛ این امر بر اساس روند تاریخی در نفت پایه‌گذاری شده است. قیمت سوخت علاوه بر این، قرارگیری‌های

³⁷ ocean thermal energy conversion



استراتژیک فرآیندهای سوخت جت باعث تولید سوخت در محل استفاده یا نیروی دریایی آمریکا در نزدیکی آن می‌شود. هرگونه تولید سوخت در محل استفاده یا در نزدیکی آن، هزینه‌های مربوط به ذخیره سازی سوخت را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد. در حال حاضر در بسیاری از موارد، سوخت که 6 دلار در هر گالن برای تولید در محل استفاده تولید می‌شود، ارزان‌تر از سوختی است که 3/5 دلار در هر گالن است. [15].

لاکهید مارتین³⁸ (LM) تخمین زده است که چنین تجهیزاتی با میزان تولید ذکر شده، 1/5 میلیارد دلار هزینه دارد و OTEC International LLC (OI) 0/9 میلیارد دلار تخمین می‌زند.

نتیجه‌گیری

هدف اصلی از این تحقیق بررسی روش بهینه برای تولید سوخت جت از طریق استخراج دی‌اکسیدکربن و هیدروژن در محیط آبی می‌باشد؛ فرایند OTEC که موسوم به فناوری تبدیل انرژی حرارتی اقیانوس‌ها است، برای تامین انرژی در این فرآیند مناسب ارزیابی می‌شود. این فرآیند با استفاده از اختلاف دمای بین آب گرم در سطح اقیانوس و آب سرد در عمق 800 تا 1000 متری قادر به تولید برق است. تجزیه و تحلیل هزینه‌ها نشان می‌دهد که هزینه تولید هر گالن سوخت از این طریق بین 3 تا 6 دلار می‌باشد؛ عمده این هزینه‌ها نیز مربوط به تامین انرژی الکتریکی در این فرآیند می‌باشد. داده‌های تاریخی حاکی از آن است که طی چند سال آینده، قیمت سوخت نیروی دریایی آمریکا می‌تواند بیش از قیمت تولید سوخت جت مصنوعی در دریا باشد. از آنجایی که تولید هیدروژن تقریباً 60% از انرژی را در این فرآیند مصرف می‌کند، یکی از فرآیندهای پرهزینه در تولید سوخت جت محسوب می‌شود؛ بنابراین پیشرفت در فناوری انرژی هسته‌ای می‌تواند منجر به افزایش راندمان تولید هیدروژن، بدون صرف انرژی اضافی شود. علاوه بر این، پیشرفت‌هایی در فناوری‌های جذب کربن وجود داشته است که در آن بخشی از هیدروژن مورد نیاز برای فرآیند سوخت جت بدون صرف انرژی اضافی تولید می‌شود. یکی از این فناوری‌ها توسعه‌ی سل اسیدی‌سازی الکتروشیمیایی است که می‌تواند نیاز به تجهیزات الکترولیز هیدروژن را از بین برده و هزینه‌های کلی را پایین آورد.

³⁸ Lockheed Martin

منابع

1. Willauer, H.D., DiMascio, F., Hardy, D.R., Lewis, M.K. and Williams, F.W., 2011. Development of an electrochemical acidification cell for the recovery of CO₂ and H₂ from seawater. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(17), pp.9876-9882.
2. Marriott, J., Steynberg, A.P., Steynberg, A.P., Dry, M.E., Davis, B.H., Breman, B.B., Aasberg-Petersen, K., Christensen, T.S., Dybkjaer, I., Sehested, J. and Dancuart, L.P., 2004. Fischer-Tropsch Technology. 1 ed. *Dry M. Elsevier, Sasolburg*.
3. Dorner, R.W., Hardy, D.R., Williams, F.W. and Willauer, H.D., 2010. Catalytic CO₂ hydrogenation to feedstock chemicals for jet fuel synthesis using multi-walled carbon nanotubes as support. In *Advances in CO₂ Conversion and Utilization* (pp. 125-139). American Chemical Society.
4. Dorner, R.W., Hardy, D.R., Williams, F.W. and Willauer, H.D., 2010. Catalytic CO₂ hydrogenation to feedstock chemicals for jet fuel synthesis using multi-walled carbon nanotubes as support. In *Advances in CO₂ Conversion and Utilization* (pp. 125-139). American Chemical Society.
5. Willauer, H. D., Hardy, D. R., Lewis, M. K., Ndubizu, E. C., & Williams, F. W. (2010). Effects of pressure on the recovery of CO₂ by phase transition from a seawater system by means of multilayer gas permeable membranes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(11), 4003-4008.
6. Ji, S.M., Jun, H., Jang, J.S., Son, H.C., Borse, P.H. and Lee, J.S., 2007. Photocatalytic hydrogen production from natural seawater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189(1), pp.141-144.
7. Bockris, J., 1975. Energy: the solar-hydrogen alternative. *nyhp*.
8. Fujishima, A. and Honda, K., 1972. TiO₂ photoelectrochemistry and photocatalysis. *Nature*, 238(5358), pp.37-38.
9. Luo, W., Yang, Z., Li, Z., Zhang, J., Liu, J., Zhao, Z., Wang, Z., Yan, S., Yu, T. and Zou, Z., 2011. Solar hydrogen generation from seawater with a modified BiVO₄ photoanode. *Energy & Environmental Science*, 4(10), pp.4046-4051.
10. Kumari, S., White, R.T., Kumar, B. and Spurgeon, J.M., 2016. Solar hydrogen production from seawater vapor electrolysis. *Energy & Environmental Science*, 9(5), pp.1725-1733.
11. Alexander, B.D., Kulesza, P.J., Rutkowska, I., Solarska, R. and Augustynski, J., 2008. Metal oxide photoanodes for solar hydrogen production. *Journal of Materials Chemistry*, 18(20), pp.2298-2303.
12. Chen, J.P., Chang, S.Y. and Hung, Y.T., 2005. Electrolysis. In *Physicochemical Treatment Processes* (pp. 359-378). Humana Press.
13. Storch, H.H., 1951. *The Fischer-Tropsch and related syntheses: including a summary of theoretical and applied contact catalysis*. Wiley.
14. Willauer, H.D., Hardy, D.R., Schultz, K.R. and Williams, F.W., 2012. The feasibility and current estimated capital costs of producing jet fuel at sea using carbon dioxide and hydrogen. *Journal of Renewable and sustainable energy*, 4(3), p.033111.
15. Strategy, D.E., 2008. Report of the Defense Science Board Task Force on DoD Energy Strategy "More Fight–Less Fuel".