

بررسی روش‌های تولید هیدروژن از انواع منابع سوخت‌های فسیلی

امیر ابراهیمی مقدم^{۱*}، مهدی دیمی دشت‌بیاض^۲

^۱باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد، مشهد،

^۲استادیار دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

*مستول مکاتبات: amir_abraheemi_051@mshdiau.ac.ir

چکیده

واژگان کلیدی

هیدروژن
سوخت فسیلی
ریفرمینگ
اکسیداسیون جزئی
منابع انرژی

تاریخچه مقاله

تاریخ دریافت ۱۳۹۶/۱۰/۲۰
تاریخ پذیرش ۱۳۹۸/۰۱/۱۹

امکان به‌کارگیری منابع انرژی تجدیدپذیر همچون باد و خورشید، به دلیل ماهیت رفتار تصادفی این نوع منابع انرژی در برخی مناطق مشکل بوده و این مسئله باعث نوسان شدید در توان خروجی می‌گردد که این امر مشکلات فراوانی را برای عملکرد سیستم قدرت به همراه خواهد داشت. به همین دلیل به منظور برقراری تعادل بین تولید و مصرف، به‌کارگیری سیستم‌های ذخیره انرژی در نقاط مختلف سیستم قدرت ضروری است. تولید هیدروژن به عنوان یکی از حامل‌های انرژی پاک با قابلیت ذخیره‌سازی مناسب، امروزه مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. در حال حاضر در کشورمان ایران، با توجه به در دسترس بودن منابع سوخت‌های فسیلی و همچنین گران بودن الکتریسیته تولید هیدروژن از طریق الکترولیز آب توجیه اقتصادی نداشته و ریفرمینگ گاز طبیعی و اکسیداسیون جزئی سوخت‌های فسیلی، دو روشی هستند که می‌توان برای تولید هیدروژن بکار برد. در این مقاله به تشریح انواع روش‌های تولید هیدروژن از سوخت‌های فسیلی پرداخته خواهد شد. نتایج بررسی‌ها نشان‌دهنده این است که روش ریفرمینگ متان با بخار آب، با بازدهی ۹۸٪، متان را به هیدروژن تولید کرده و بیشترین کاربرد را در میان روش‌های تبدیل هیدروکربن‌ها به هیدروژن دارد. ضمناً، در صورتی در این روش به جای یک مبدل، از دو عدد مبدل استفاده شود، بازدهی سیستم بالاتر رفته و بیش از ۹۹/۶٪ از متان به هیدروژن تبدیل می‌شود.

۱ مقدمه

امروزه نیاز به یک منبع انرژی پاک، ایمن و قابل اطمینان که بتواند زندگی پایدار و با کیفیت بالا را تضمین کند، احساس می‌شود [۱]. گاز طبیعی به‌عنوان یک منبع انرژی جهانی، در سال‌های اخیر به دلایل زیر به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است:

- نیاز به تنوع بخشیدن به انرژی و تأمین امنیت

- آگاهی رو به رشد جهانی در مورد مسائل زیست‌محیطی

همچنین، موارد اشاره شده دلایلی برای در نظر گرفتن هیدروژن به‌عنوان یک حامل انرژی آینده، هستند. بر این اساس، تولید هیدروژن از سوخت‌های فسیلی، گذاری از سوخت‌های فسیلی به سیستم‌های انرژی تجدیدپذیر است و امروزه مورد توجه بسیاری از کشورهای توسعه‌یافته قرار گرفته است [۲]. زیرساخت سوخت هیدروژن را می‌توان به روش‌های گوناگون طراحی نمود. هیدروژن را می‌توان از فرآیندهایی همچون الکترولیز آب^۱ [۳]، ریفرمینگ^۲ گاز طبیعی و اکسیداسیون جزئی سوخت‌های فسیلی به دست آورد [۴]. در حال حاضر ۹۸٪ از کل هیدروژن تولید شده در جهان از سوخت‌های فسیلی به دست می‌آید؛ در آینده نزدیک از سوخت هیدروژن برای کاربردهای مختلف از جمله به حرکت درآوردن وسایل نقلیه، گرم کردن و پختن غذا در خانه‌ها و ... استفاده خواهد شد. در حال حاضر هیدروژن تولیدی در صنعت به‌عنوان یک فرآورده شیمیایی و نه به‌عنوان یک سوخت

تلقی می‌شود. فروش تجاری هیدروژن، کمتر از ۱۰٪ میزان تولید آن در دنیا هست که این رقم بالغ بر بیست میلیون تن در سال تخمین زده می‌شود؛ بدین معنی که ۹۰٪ هیدروژن تولیدی در محل تولید به مصرف می‌رسد. به عنوان مثال امروزه صنایع هیدروژنی در ایالات متحده آمریکا سالانه نه میلیون تن هیدروژن تولید می‌کند که این میزان سوخت مورد نیاز ۲۰ تا ۳۰ میلیون وسیله نقلیه هیدروژن سوز و تعداد ۵ تا ۸ میلیون خانوار را تأمین می‌کند [۵].

کارشناسان معتقدند که منابع تولید هیدروژن و نحوه انتقال و توزیع آن متناسب با شرایط و مزایای جغرافیایی متفاوت خواهد بود. به‌عنوان مثال در مناطقی که منابع گاز طبیعی ارزان وجود دارد، تولید هیدروژن از منابع گازی به‌صرفه‌ترین روش است.

در منطقه‌ای که منابع برق ارزان در دسترس باشد، از منابع برق و با روش الکترولیز آب تولید هیدروژن توجیه اقتصادی دارد و در مناطقی که سوخت‌های دیگری مانند اتانول وجود داشته باشد، اتانول به‌عنوان منبع اولیه هیدروژن مزیت ویژه‌ای دارد [۶].

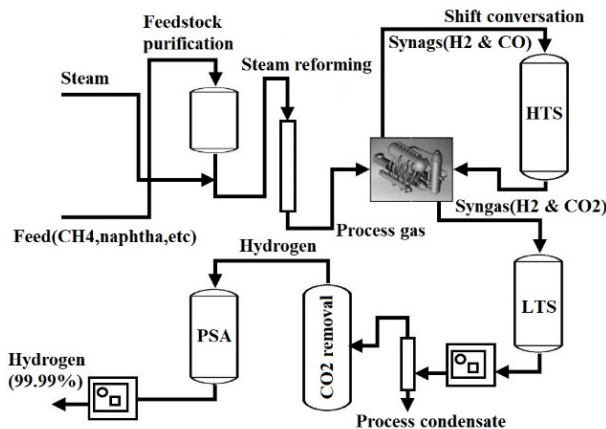
در مقاله پیش رو، به بررسی انواع روش‌های تولید هیدروژن از سوخت‌های فسیلی پرداخته خواهد شد. عمده‌ترین روش‌های تولید هیدروژن به کمک سوخت‌های فسیلی، شامل تولید هیدروژن به روش کراکینگ (شکست) هیدروکربن‌ها، تولید هیدروژن به روش ریفرمینگ (تبدیل) هیدروکربن‌ها (به‌عنوان نمونه، ریفرمینگ متان)، تولید هیدروژن به روش گازی کردن زغال‌سنگ و تولید هیدروژن به روش پیرولیز^۳ (حرارت دادن

¹Water electrolysis ²Reforming ³Pyrolysis

۱.۳ تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ هیدروکربن با استفاده از بخار آب

فرآیند ریفرمینگ متان با بخار آب^۵، در سه مرحله به صورت ذیل انجام می‌پذیرد [۹] که در شکل ۱ می‌توان طرح‌واره این مراحل را مشاهده نمود.

- ریفرمینگ
- تبدیل جابجایی^۶
- خالص‌سازی گاز PSA (PSA: واحد جذب با فشار متغیر)^۷



شکل ۱: طرح‌واره بخش‌های مختلف ریفرمینگ هیدروکربن‌ها با بخار آب [۱۰]

قبل از ریفرمینگ باید خوراک پالایش شود. در این واحد ابتدا خوراک گاز طبیعی که مخلوطی از اتان، متان، نیتروژن، کربن-دی‌اکسید، پروپان و نرمال بوتان است، باید بدون گوگرد شود.

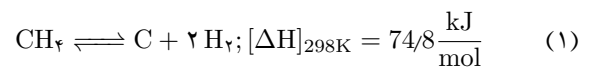
خوراک پالایش شده به همراه مخلوط بخار، به صورت مستقیم یا غیرمستقیم با آب به داخل کوره تبدیل‌گر (ریفرمر^۸) تزریق می‌شود که هر یک از آن‌ها به صورت جداگانه به کوره وارد می‌شوند. لازم به ذکر است که به منظور جلوگیری از صدمه دیدن تیوب‌های کوره، مقدار هر دو جریان بایستی کنترل گردد.

قبل از ورود خوراک به کوره، بخار آب نیز به آن تزریق می‌گردد (به منظور جلوگیری از پیش-شکست یا pre-cracking ناخواسته). نسبت^۹ این تزریق یکی از پارامترهای کلیدی در فرآیند ریفرمینگ بخار آب است و برحسب نیاز عملیاتی حفظ می‌گردد. این نسبت که معمولاً با نماد S/C نشان داده می‌شود، در کاربردهای متداول، بین ۱ تا ۵ انتخاب می‌گردد. بدیهی است که با افزایش این نسبت، میزان تبدیل هیدروکربن به هیدروژن افزایش می‌یابد اما در نقطه مقابل نسبت کربن-مونواکسید (CO) تولیدی به هیدروژن (H₂/CO) نیز افزایش می‌یابد. به همین دلیل است که پیش‌تر نیز اشاره گردید که این نسبت برحسب نیاز عملیاتی باید حفظ گردد. تحقیقات نشان داده است که انتخاب ۳ - ۲/۵ S/C در اغلب کاربردها انتخاب مناسبی است. به ازای تولید پس از آن، مخلوط خوراک و بخار وارد کویل‌ها می‌شوند؛ دمای خروجی این مخلوط از کویل‌ها در محدوده ۴۸۰-۵۸۰ درجه سانتی‌گراد بوده و توسط تزریق بخار مافوق‌گرم^{۱۰} به گاز خوراک کنترل می‌گردد [۹، ۱۱].

به هیدروکربن‌ها) است که در ادامه به طور کامل به بررسی و تشریح آن‌ها پرداخته خواهد شد.

۲ تولید هیدروژن به روش کراکینگ هیدروکربن‌ها

کراکینگ فرآیندی است که در صنایع پتروشیمی کاربرد داشته و برای کاهش وزن مولکولی هیدروکربن‌ها به وسیله شکستن پیوندهای آن‌ها استفاده می‌شود. این فرآیند از روش‌های اصلی در تبدیل نفت خام به سوخت‌های مفید مانند بنزین، گازوئیل، سوخت جت و نفت سفید است. کراکینگ گرمایی، کراکینگ کاتالیستی و کراکینگ با بخار آب از متداول‌ترین انواع روش‌های کراکینگ در صنایع هستند. این فرآیند یا در دما و فشار بالا و بدون کاتالیزور انجام می‌شود و یا در دمای پایین و فشار کم و در حضور کاتالیزور انجام می‌شود. رابطه (۱) نشان دهنده فرآیند کراکینگ متان و تولید هیدروژن از آن است [۷].



از میان انواع روش‌های کراکینگ، کراکینگ گرمایی می‌تواند به عنوان روشی برای تولید هیدروژن در نظر گرفته شود. در کراکینگ گرمایی، آلکان‌ها را بطور ساده از درون اتاقی که تا دمای بالا گرم شده است، عبور می‌دهند. آلکان‌های بزرگ به آلکان‌های کوچک‌تر، آلکن‌ها و مقداری هیدروژن تبدیل می‌شود.

این فرآیند مقدار زیادی اتیلن همراه با مولکول‌های کوچک‌تر دیگر به وجود می‌آورد. در طی این فرآیند خوراک در داخل کوره تا دمای (۹۵۰ °F تا ۱۰۲۰ °F) گرم می‌شود. مدت حرارت دیدن خوراک باید کوتاه باشد تا از انجام واکنش شیمیایی در طول فرآیند جلوگیری شود؛ در غیر این صورت مقدار زیادی کک تشکیل می‌گردد که لوله‌های کوره را مسدود کرده و موجب توقف فرآیند می‌شود (گرچه تولید اندکی کک اجتناب ناپذیر است). سپس خوراک حرارت دیده شده به داخل راکتور انتقال یافته و در فشار بالا مولکول‌های آن شکسته می‌شود [۸].

۳ تولید هیدروژن به روش ریفرمینگ هیدروکربن‌ها

به طور کلی، ریفرمینگ هیدروکربن فرآیندی است که می‌تواند بر اساس فرآیند تبدیل و با استفاده از کاتالیست، گاز هیدروژن خالص را از هیدروکربن تولید نماید.

فرآیند ریفرمینگ هیدروکربن می‌تواند به سه صورت ذیل انجام پذیرد:

- ریفرمینگ هیدروکربن با استفاده از بخار آب^۱
- ریفرمینگ هیدروکربن با استفاده اکسیداسیون جزئی^۲
- ریفرمینگ هیدروکربن به روش خود گرمایی^۳
- ریفرمینگ کاتالیستی^۴

¹Steam reforming (SR) ²Partial oxidation reforming (POR) ³Autothermal reforming ⁴Catalytic reforming ⁵Steam methane reforming (SMR) ⁶Shift conversion ⁷pressure swing adsorption ⁸.Reformer ⁹Ratio ¹⁰Superheated steam

که به آن‌ها اشاره گردید. در واقع در خصوص این واکنش‌ها می‌توان این چنین توضیح داد:

واکنش (۱)، به واکنش ریفرمینگ متان (در حضور کاتالیزگر) معروف است و در دما و فشار بالا صورت گرفته که منجر به تولید مخلوطی از گازهای هیدروژن و کربن مونواکسید (H_2 و CO) می‌گردد که به گاز سنتز^۵ معروف هستند. معادله واکنش (۱) در حالت کلی و برای سایر هیدروکربن‌های موجود در گاز طبیعی، به صورت رابطه (۴) تعریف می‌گردد [۱۲].



این واکنش به شدت گرماگیر بوده و برای تولید بیشتر هیدروژن و کربن مونواکسید، باید واکنش در شرایط دمای بالا و فشار پایین انجام شود. فشار معمولاً ثابت است. بنابراین بالا بردن درجه حرارت، واکنش را به سمت تولید هیدروژن پیش می‌برد.

برای تأمین چنین حرارت بالایی (حدود ۸۰۰ الی ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد)، راکتوری^۶ که واکنش در آن انجام می‌شود را در بخش تشعشعی کوره قرار می‌دهند.

دمای بالا مزایا و معایب خاص خود را دارد. مزایای آن تبدیل بیش‌تر متان (تولید هیدروژن بیش‌تر) و کاهش احتمال مسمومیت گوگرد و اکسیداسیون فلز بوده و معایب آن نیز افزایش هزینه‌های اقتصادی (تولید بخار، مصرف زیاد سوخت و طراحی پیچیده کوره)، رسوب کربن و افزایش نگرانی درباره ایمنی فرآیند مخصوصاً در حضور هیدروژن، است [۱۳].

در این فرآیند، نسبت بخار به کربن خوراک ورودی (S/C)، ۵ به ۳ است؛ بنابراین با این شرایط ۹۸٪ متان به هیدروژن تبدیل می‌شود و در صورت نیاز به تبدیل بالاتر متان، می‌توان علاوه بر مبدل بخار (مبدل اول)^۷ از مبدل دومی^۸ (مبدل اکسیداسیون جزئی) استفاده کرد. در مبدل دوم، مقدار معینی اکسیژن یا هوا با گاز خروجی از مبدل اول در مجاورت کاتالیزور واکنش می‌دهند. این واکنش باعث اکسید شدن گاز شده و در نتیجه درصد بیشتری از متان به هیدروژن تبدیل می‌گردد. با استفاده از مبدل دوم بیش‌تر ۹۹/۶٪ از متان به هیدروژن تبدیل می‌شود.

مزیت داشتن توأم مبدل بخار و اکسیداسیون جزئی بر تنها مبدل بخار، این است که دیگر نیازی به عملکرد مبدل بخار اول در شرایط سخت درجه حرارت بالا نیست؛ به عبارت دیگر در سیستم دو مبدلی، مبدل اول بخار، در درجه حرارت پایین‌تری کار می‌کند. ضمناً در سیستم دو مبدلی راندمان و مقدار تبدیل افزایش یافته و هزینه دستگاه‌ها و تجهیزات کاهش می‌یابد. در صورت استفاده از گاز طبیعی به‌عنوان سوخت در دستگاه پیل سوختی، از مبدل گاز طبیعی استفاده می‌شود.

واکنش (۲الف)، به تبدیل جابجایی آب-گاز معروف بوده که در جریان آن، کربن مونواکسید با بخار آب واکنش داده و به تولید هیدروژن و کربن دی‌اکسید می‌انجامد.

نکته قابل توجه این است که گاز کربن دی‌اکسید فقط از واکنش (۲ب) تولید نمی‌شود؛ بلکه مستقیماً از واکنش (۳) نیز به وجود می‌آید. در حقیقت واکنش (۳) واقعاً انجام می‌شود و فقط مجموع دو واکنش اول نیست [۱۱].

مخلوط خوراک و بخار از کویل‌های پیش گرم‌کن^۱ وارد تیوب‌های^۲ محتوای کاتالیزت نیکل^۳ می‌شود. کاتالیزگر معمولاً به شکل حلقه‌های استوانه‌ای توخالی به قطر ۲۰-۱۰ mm است. این کاتالیزگر از ۲۵ تا ۴۰ درصد اکسید نیکل بر روی یک پایه مقاوم در مقابل گرما، مانند سیلیس^۴، تشکیل شده است [۱۱].

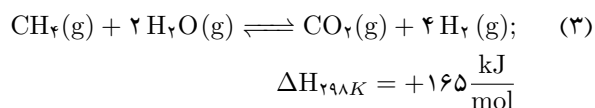
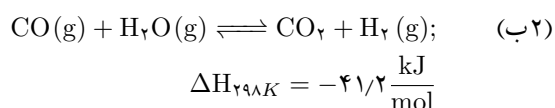
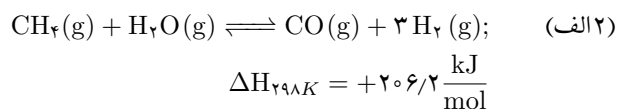
برای جلوگیری از غیرفعال شدن کاتالیزت نیکل، جریان خوراک متان در میان بسترهای پر از اکسید روی یا زغال فعال شده (که سولفور را خارج می‌کند) حفظ می‌شود. پس از ورود مخلوط به تیوب‌ها، مخلوط تبدیل به هیدروژن، مونواکسید کربن، دی‌اکسید کربن و متان می‌شود. واکنش بسیار گرماگیر است و نیاز به دمای بالا دارد، به‌گونه‌ای که دمای انجام واکنش بین ۷۶۰ تا ۸۱۰ درجه سانتی‌گراد است.

حرارت لازم توسط مشعل‌های در نظر گرفته شده در کوره که در دو طبقه هستند، تأمین می‌شود. جریان خروجی از تیوب‌های کوره دارای ۸۶۰ درجه سانتی‌گراد دما و حدود ۴/۵ درصد متان هست که وارد مبدل (Exchanger) شده و تولید بخار اشباع می‌نماید.

دمای گازهای خروجی از تیوب‌ها بعد از تبادل حرارت در Exchanger به حدود ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد و درجه حرارت ورودی مبدل HTS (High Temperature SynGas) را نیز می‌توان هنگام عبور از Exchanger تنظیم کرد. در ریفرمینگ گاز طبیعی به‌وسیله بخار آب، گاز طبیعی با بخار آب و فشار حدود ۳-۲۵ bar واکنش می‌دهد که این کار می‌تواند در دو بخش انجام شود.

بخش اول ریفرمینگ در فشار بالا با مجتمع سازی مبدل‌های حرارتی و کار در فشار بالاتر از ۱۶ bar انجام می‌گیرد که حجم هندسی ظرف ریفورمر را کاهش می‌دهند؛ و بخش دیگر کار کردن ریفورمر در فشار پائین و حدود ۳ bar است که با افزایش دادن نسبت تبدیل و متراکم‌سازی ریفورمیت قبل از خالص‌سازی انجام می‌گیرد.

لازم به ذکر است که در شکل ۱، در مبدل‌های HTS و LTS، گاز سنتز با دمای بالا (High Temperature SynGas) و گاز سنتز با دمای پایین (Low Temperature SynGas) قرار می‌گیرد. واکنش‌های ریفرمینگ متان با بخار آب به صورت روابط (۲) و (۳) است که برگشت‌پذیر بوده و دو واکنش به شدت گرماگیر و یک واکنش گرمازا است [۱۲].



این واکنش‌ها بیان شیمیایی مراحل فرآیند ریفرمینگ متان با بخار است

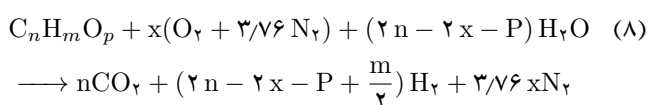
¹Pre-heater coils ²Tubes ³Nickel catalyst ⁴Silica ⁵SynGas (H₂ & CO) ⁶Reactor ⁷.Primary reforming (steam reforming) ⁸Secondary reforming

معنی پایین بودن راندمان اکسیداسیون جزئی (کاتالیستی یا بدون استفاده از کاتالیست) نسبت به فرآیند تبدیل با بخار آب است؛ همچنین به دلیل گرمای زیاد بودن واکنش تبدیل در این فرآیند، حرارت تولیدشده در پیل نمی‌تواند مورد استفاده قرار گیرد و از این رو راندمان پیل کمی پایین است.

برای تهیه خوراک پیل‌های سوختی مبدل اکسیداسیون جزئی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مبدل با تغییر نسبت هوا به سوخت، حرارت واکنش و در نتیجه حرارت راکتور کنترل می‌شود؛ از این رو، هیچ مبدل حرارتی دیگری نیاز نیست.

۳.۳ تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ هیدروکربن به روش خود گرمایی

ریفرمینگ اتوترمال، روش دیگری است که در تبدیل سوخت به کار می‌رود. در ریفرمینگ اتوترمال، از اکسیژن و دی‌اکسیدکربن یا بخار آب در واکنشی با متان، برای تشکیل SynGas استفاده می‌گردد. دمای خروجی SynGas بین 950°C - 1100°C است و فشار خروجی می‌تواند تا بیش از ۱۰۰ bar باشد. در این فرآیند مخلوط بخار آب و اکسیدکننده (اکسیژن یا هوا) به قسمت مشعل راکتور وارد گردیده و سپس از روی سطح کاتالیست در دمای بالا عبور می‌کند. واکنش‌ها در این فرآیند ترکیبی از واکنش‌های ریفرمینگ گرمای اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ گرماگیر با بخار آب است و در واقع انرژی موردنیاز واکنش تبدیل با بخار آب توسط واکنش اکسیداسیون جزئی تأمین می‌گردد. از این رو، با تغییر نسبت هوا به سوخت دمای واکنش و در نتیجه دمای راکتور کنترل می‌شود. در شکل ۳، طرح‌واره‌ای از فرآیند تبدیل سوخت به روش اتوترمال نشان داده شده است. در حالت کلی برای تمام سوخت‌های هیدروکربنی، واکنش اکسیداسیون جزئی را می‌توان به صورت زیر نوشت [۱۴]:

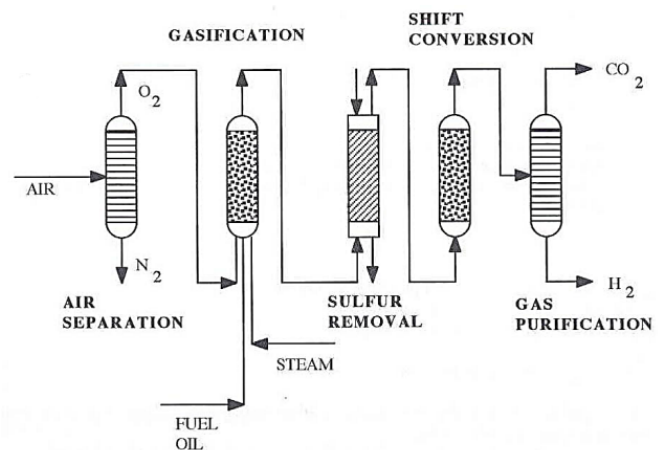


که در واکنش فوق، x نسبت هوا به سوخت است. دمای واکنش فقط تابع x است، وقتی x صفر شود، واکنش فوق یک واکنش تبدیل با بخار آب خواهد بود که بسیار گرماگیر است، در ادامه با زیاد شدن مقدار x از شدت گرماگیری کاسته می‌شود تا اینکه در یک نسبت خاص، واکنش نه گرماگیر و نه گرمازا است؛ به همین دلیل است که این نوع مبدل را، مبدل اتوترمال می‌نامند. مزیت عمده فرآیند اتوترمال این است که نسبت به سیستم‌های معمول به بخار آب کمتری نیاز دارد و همه حرارت موردنیاز واکنش نیز به وسیله احتراق بخشی از سوخت فراهم می‌گردد؛ بنابراین مدیریت حرارت آن ساده بوده و نیازی به سیستم‌های پیچیده نیست. تفاوت اصلی بین ریفرمینگ با بخار و ریفرمینگ اتوترمال نیز در این است که در ریفرمینگ با بخار، هیچ اکسیژنی استفاده نمی‌شود. شکل ۴ نشان‌دهنده مقایسه تبدیل سوخت در دو فرآیند ریفرمینگ با بخار و ریفرمینگ اتوترمال است [۱۵].

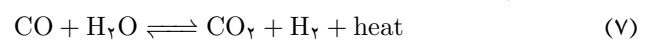
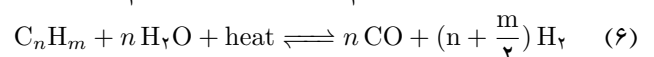
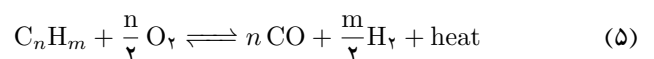
سرمایه‌گذاری در واحدهای ریفرمینگ با بخار، برای کاربردهای سایز

۲.۳ تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ هیدروکربن با استفاده از اکسیداسیون جزئی

در مواردی که استفاده از گاز طبیعی اقتصادی نباشد یا نفت سنگین به قیمت ارزان در دسترس باشد، از اکسیداسیون جزئی برای تولید هیدروژن استفاده می‌شود. اکسیداسیون جزئی (PO_x) یک نوع از واکنش شیمیایی است و هنگامی اتفاق می‌افتد که یک نسبت استوکیومتری^۲ از سوخت-هوا به طور جزئی در یک ریفرمر می‌سوزد. در این حالت یک SynGas غنی از هیدروژن ایجاد می‌شود که می‌تواند برای مصارف بعدی مورد استفاده قرار گیرد. باقیمانده‌های حاصل از فرآیندهای شیمیایی ترجیحاً برای تولید هیدروژن و مونوکسید کربن استفاده می‌شود. شکل ۲ نشان‌دهنده طرح‌واره تولید هیدروژن با استفاده از اکسیداسیون جزئی نفت سنگین بوده و واکنش‌های اکسیداسیون جزئی شامل موارد زیر است [۱۴]:



شکل ۲: طرح‌واره فرآیند تولید هیدروژن با استفاده از اکسیداسیون جزئی نفت سنگین [۱۴]



اکسیداسیون جزئی یک واکنش گرمازا بوده و در دمای بالا (بین ۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) بدون وجود کاتالیست انجام می‌گیرد. مزیت استفاده از این روش بر فرآیندهای کاتالیستی این است که دیگر نیازی به پاک‌سازی موادی نظیر مشتقات گوگردار نیست؛ هرچند گوگرد باستی در مراحل بعدی زدوده شود. دمای بالا در اکسیداسیون جزئی استفاده از برش‌های نفتی سنگین‌تر که در فرآیندهای کاتالیستی قابل مصرف و تبدیل به هیدروژن نبوده‌اند را در این فرآیند امکان‌پذیر می‌سازد. دمای بالای عملیاتی، کاربرد این فرآیند را در مقیاس‌های کوچک با مشکلات متعددی مواجه ساخته است. استفاده از کاتالیست‌ها سبب می‌گردد تا دمای فرآیند کاهش یابد که در این صورت به آن فرآیند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی گفته می‌شود [۱۴].

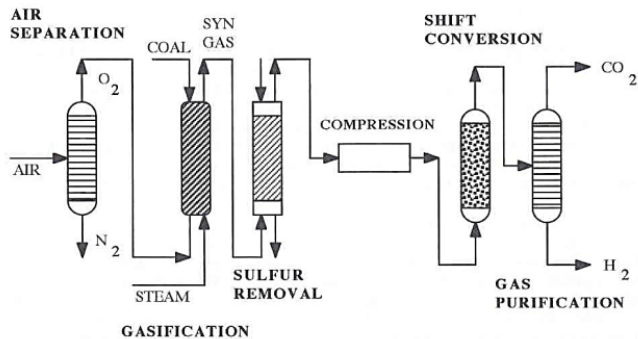
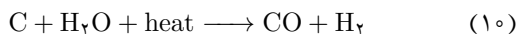
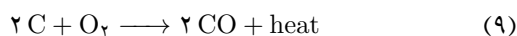
در فرآیند تبدیل اکسیداسیون جزئی نسبت به فرآیند تبدیل با بخار آب، میزان هیدروژن کمتری به ازای هر مولکول متان تولید می‌گردد که این به

¹Partial oxidation ²Stoichiometric ratio

بنزن، تولوئن را تولید نمود. در طی انجام این نوع فرآیند ریفرمینگ تمام انواع واکنش‌ها مثل کراکینگ، پلیمریزاسیون و هیدروژن زدایی به طور همزمان اتفاق می‌افتد [۱۶]. در کشور عزیزمان ایران نیز سه مجتمع پتروشیمی بندرامام، نوری و بوعلی سینا از این فرآیند جهت تولید محصولات آروماتیکی استفاده می‌نمایند [۱۷].

۴ تولید هیدروژن به روش گازی کردن زغال سنگ

گازی شدن زغال سنگ فرآیندی است که در آن زغال سنگ به گاز تبدیل می‌شود. برای تولید هیدروژن یا گاز غنی از هیدروژن معمولاً زغال سنگ با استفاده از اکسیژن خالص (۹۵٪) در درجه حرارت و فشارهای بالا گازی می‌شود. در این فرآیند، زغال سنگ درون یک گاز ساز وارد می‌شود. این ورودی یک فاز دوغابی زغال سنگ-آب است که ۵۳٪ وزنی آن جامد است. برای تولید هیدروژن بایستی اکسیژن به درون گاز ساز دمیده شود. در صورتی که این فرآیند با روش کاهش کربن همراه شود، از جمله روش‌های پاک و مناسب خواهد بود [۱۸]. واکنش‌های مربوط به فرآیند تولید هیدروژن به روش گازی کردن زغال سنگ، به صورت روابط (۹) و (۱۰) بوده و شکل ۵ نیز نشان‌دهنده طرح‌واره فرآیند مذکور است.

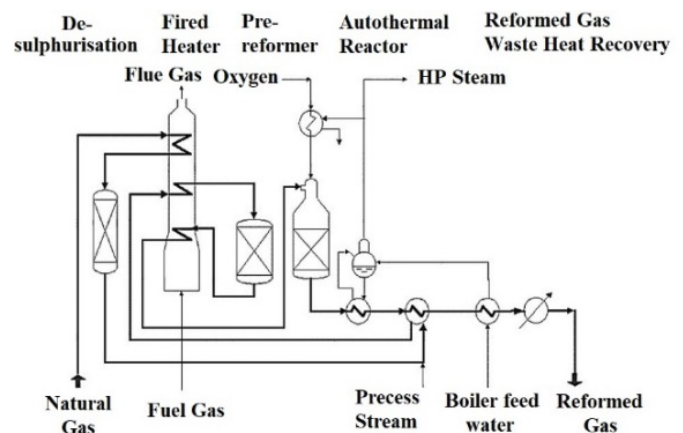


شکل ۵: طرح‌واره تولید هیدروژن به روش گازی کردن زغال سنگ [۱۴]

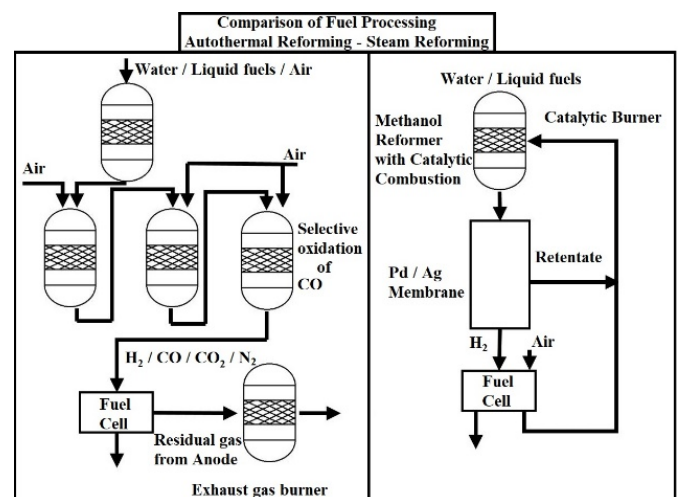
۵ تولید هیدروژن به روش پیرولیز

علاوه بر روش‌های اشاره شده، روش دیگری به نام پیرولیز وجود دارد. واژه پیرولیز از ترکیب دو کلمه یونانی pyro (به معنی آتش) و lysis (به معنی شکافت و جداسازی) ساخته شده است. در واقع فرآیند پیرولیز فرآیندی ترموشیمیایی^۱ است که طی آن مواد آلی در اثر گرما، به عناصر سازنده خود تجزیه می‌شوند. بر این اساس، این روش عبارت است از حرارت دادن هیدروکربن‌ها در غیاب هوا که طی این فرآیند، هیدروکربن‌ها شکسته شده و به هیدروژن و کربن جامد تجزیه می‌گردند. شکل ۶ نشان‌دهنده طرح‌واره‌ای از فرآیند پیرولیز برای زباله‌های پلاستیکی است که می‌تواند به عنوان یکی از کاربردهای این فرآیند در نظر گرفته شود.

کوچک تا متوسط به صرفه نیست. آنالیزها نشان داده‌اند که اگرچه ساخت یک واحد ریفرمینگ با بخار هزینه بیشتری می‌برد، یک پلنت ریفرمینگ مبتنی بر بخار که خوب طراحی شده باشد، قادر است هیدروژن با اثربخشی هزینه‌ای بیشتری نسبت به یک پلنت ریفرمینگ اتوترمال تولید نماید [۱۲].



شکل ۳: طرح‌واره فرآیند ریفرمینگ سوخت با استفاده از روش اتوترمال [۱۴]



شکل ۴: مقایسه فرآیند تبدیل سوخت در دو فرآیند ریفرمینگ با بخار و ریفرمینگ اتوترمال [۱۵]

۴.۳ تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ کاتالیستی

در حال حاضر، ظرفیت فرآیندهای تبدیل کاتالیستی در مناطق مختلف دنیا حدود ۱۲ میلیون بشکه در روز است. به طور معمول در هر پالایشگاهی فرآیندهای متعددی جهت تبدیل نفت خام به فرآورده‌های مختلف از جمله بنزین، نفت گاز و نفت سفید (سوخت جت) وجود دارد. روش ریفرمینگ کاتالیستی، روشی است که قابل استفاده برای تبدیل گاز طبیعی به هیدروژن است. همچنین، ریفرمینگ کاتالیستی یک فرآیند مهم مورد استفاده برای تبدیل نفت‌های با اکتان پایین در مخلوط‌های گازوئیل با عدد اکتان بالا است. این نکته نیز قابل توجه است که این فرآیند مشابه دو فرآیند کراکینگ با بخار و کراکینگ بستر سیال از واحدهای پتروپالایش محسوب می‌شود. چرا که به کمک این فرآیند می‌توان فرآورده‌های آروماتیکی (BTX) همچون

¹Thermochemical

بر فرآیندهای کاتالیستی این است که دیگر نیازی به پاک‌سازی موادی نظیر مشتقات گوگردار نیست. یکی از نقاط ضعف این روش نیز این است که به علت بالا بودن دمای عملیاتی، کاربرد این فرآیند را در مقیاس‌های کوچک با مشکلات متعددی همراه است. فرآیند ریفرمینگ اکسیداسیون جزئی راندمان پایین‌تری نسبت به فرآیند ریفرمینگ با بخار آب داشته و در این روش، نسبت به فرآیند تبدیل با بخار آب، هیدروژن کمتری به ازای هر مولکول هیدروکربن تولید می‌گردد.

ریفرمینگ هیدروکربن‌ها به روش اتوترمال، روش دیگری از ریفرمینگ هیدروکربن‌ها است که در آن ترکیبی از واکنش‌های ریفرمینگ گرمایی اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ گرمایی با بخار آب صورت می‌گیرد. در واقع در این روش، انرژی موردنیاز واکنش تبدیل با بخار آب توسط واکنش اکسیداسیون جزئی تأمین می‌گردد. مزیت عمده فرآیند اتوترمال این است که نسبت به سیستم‌های معمول، به بخار آب کمتری نیاز دارد و همه حرارت موردنیاز واکنش نیز به وسیله احتراق بخشی از سوخت فراهم می‌گردد. تفاوت اصلی بین ریفرمینگ با بخار و ریفرمینگ اتوترمال نیز در این است که در ریفرمینگ با بخار، هیچ اکسیژنی استفاده نمی‌شود.

یکی دیگر از روش‌های پرکاربرد تولید هیدروژن، تبدیل زغال‌سنگ به گاز است. برای تولید هیدروژن یا گاز غنی از هیدروژن به این روش، معمولاً زغال‌سنگ با استفاده از اکسیژن با خلوص بیش از ۹۵٪ در درجه حرارت و فشارهای بالا گازی می‌شود.

آخرین روش تولید هیدروژن از منابع سوخت‌های فسیلی، فرآیند پرولیز است که در آن، یک هیدروکربن در حضور حرارت به عناصر اصلی سازنده‌اش (یعنی هیدروژن و کربن جامد) تجزیه می‌گردد. مزیت فرآیند شکست حرارتی این است که هیدروژن با خلوص بالایی تولید می‌گردد. مشکل آن نیز وجود کربن جامد است که بایستی از راکتور مربوطه خارج شود.

۷ تشکر و قدردانی

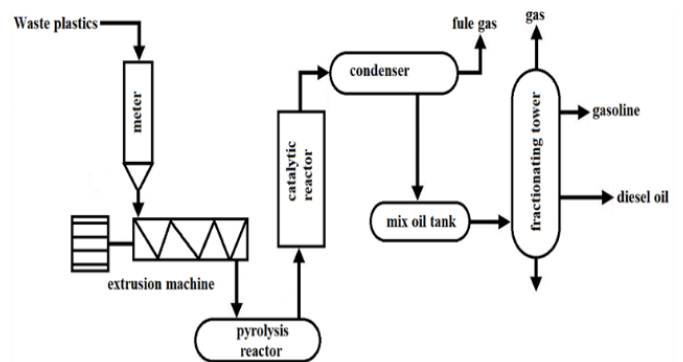
بدین وسیله نویسندگان از حمایت شرکت گاز استان خراسان رضوی (شرکت گاز مشهد) بابت حمایت از طرح پژوهشی شماره گ/۲۴۴/۰۲/۱۸۸۸/۱۰ تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] M. Ni, D. Leung, M. Leung K. Sumathy. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology*, 87:461-472, 2006.
- [2] M. Sterner, M. Jentsch, U. Holzhammer. Energiewirtschaftliche und kologische Bewertung eines Windgas-Angebotes. *Fraunhofer IWES*, Kassel, 2011.
- [3] L. Guerra, K. Moura, J. Rodrigues J. Gomes J. Puna J. Bordado T. Santos. Synthesis gas production from water electrolysis, using the Electrocracking concept. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6:604-609, 2018.
- [4] S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys D. Du W. Xu H. Wang S. Tao. Advances in reforming and partial oxidation of hy-

این فرآیند مشتمل بر تغییر هم‌زمان ترکیب شیمیایی و فاز فیزیکی بوده و فرآیندی برگشت‌ناپذیر است. نمونه‌های کاربردی از این فرآیند، فرآیند کراکینگ است که در صنایع پتروشیمی کاربرد داشته و برای تولید بنزین استفاده می‌شود. در این فرآیند هیدروکربن‌های سنگین به وسیله گرما به هیدروکربن‌های سبک‌تر و ساده‌تر تبدیل می‌شوند.

مزیت فرآیند شکست حرارتی این است که هیدروژن با خلوص بالایی تولید می‌گردد. مشکل آن هم وجود کربن جامد است که بایستی از راکتور مربوطه خارج شود. با افزودن هوا به راکتور داغ، کربن به صورت دی‌اکسیدکربن از سیستم خارج می‌شود. اخیراً هم استفاده از فرآیند شکست حرارتی پروپان برای تأمین هیدروژن جهت کاربرد در سیستم‌های پیل سوختی پلیمری پیشنهاد شده است.



شکل ۶: طرح‌واره تجزیه سوخت به روش پیرولیز [۱۹]

۶ نتیجه‌گیری

امروزه هیدروژن به دلیل پاک بودن و همچنین امکان ذخیره‌سازی آن برای مدت‌های طولانی، به‌عنوان یکی از جایگزین‌های سوخت‌های فسیلی در آینده محسوب می‌گردد. در پژوهش حاضر به بررسی انواع روش‌های تولید هیدروژن از سوخت‌های فسیلی پرداخته شد که این روش‌ها شامل تولید هیدروژن از طریق انواع ریفرمینگ هیدروکربن‌ها (ریفرمینگ با استفاده از بخار آب، اکسیداسیون جزئی و خودگرمایی)، تولید هیدروژن از طریق گازی کردن زغال‌سنگ و تولید هیدروژن از طریق فرآیند پیرولیز است.

ریفرمینگ یک هیدروکربن با استفاده از بخار آب یکی از روش‌های تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ بوده که در مبدلی با دمای بالایی در حدود ۸۰۰ الی ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد. مزیت بالا بودن دما، تبدیل بیش‌تر هیدروکربن (تولید هیدروژن بیش‌تر) و کاهش احتمال مسمومیت گوگرد و اکسیداسیون فلز بوده و عیب آن نیز افزایش هزینه‌های اقتصادی (تولید بخار، مصرف زیاد سوخت و طراحی پیچیده کوره)، رسوب کربن و افزایش نگرانی درباره ایمنی فرآیند مخصوصاً در حضور هیدروژن، است. در این روش، اگر به‌عنوان نمونه ریفرمینگ متان در نظر گرفته شود، ۹۸٪ متان به هیدروژن تبدیل می‌شود و در صورت نیاز به تبدیل بالاتر متان، می‌توان مبدل دومی (مبدل اکسیداسیون جزئی) برای آن در نظر گرفت.

دومین روش ریفرمینگ هیدروکربن‌ها، بهره‌گیری از فرآیند اکسیداسیون جزئی برای تبدیل هیدروکربن به هیدروژن است. مزیت استفاده از این روش

- drocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:761–780, 2018.
- [5] D. Stolten, V. Scherer. *Transition to Renewable Energy Systems*, First Edition:1–977, 2013. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [6] M. Deymi-Dashtebayaz, A. Ebrahimi-Moghadam, I. Pishbin H. Sheykhan A. Ebrahimi-Moghadam. Review of the Power to Gas novel technology. *Iranian Journal of Mechanical Engineering*, 26(113):7–17, 2017. (in Persian فارسی).
- [7] A.M. Amin, E. Croiset, W. Epling. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10/76):2904–2935, 2011.
- [8] L. Weger, A. Abanades, T. Butler. Methane cracking as a bridge technology to the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1):720–731, 2017.
- [9] U. Izquierdo, V.L. Barrio, J.F. Cambra J. Requies M.B. Guemez P.L. Arias-G. Kolb R. Zapf A.M. Gutierrez J.R. Arraibi. Hydrogen production from methane and natural gas steam reforming in conventional and microreactor reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:7026–7033, 2012.
- [10] Kaltschmitt, T. *Catalytic Reforming of Higher Hydrocarbon Fuels to Hydrogen: Process Investigations with Regard to Auxiliary Power Units*. Ph.D. thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)–Universitätsbereich, 2012.
- [11] A. Saberimoghaddam, M. Zare-Chavoshi, A. Norouzi M. Shekhi-Narani V. Khabari-M. Rasht-Abadi. Investigation of Hydrogen Production via Steam Methane Reforming process Using Nickel Catalyst at medium temperature. *Iranian Journal of Petroleum Research*, 27(113):1–180, 2017. (in Persian فارسی).
- [12] A. Basile, A. Iulianelli. *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*. Amsterdam: Elsevier, First Edition:154–161, 2014.
- [13] Beurden, P. Van. On the catalytic aspects of steam-methane reforming. tech. rep., Energy Research Center of the Netherlands (ECN), 2004. 1-04-003.
- [14] General Introduction to the refining industry. tech. rep., NIORDC. August 2010, (in Persian فارسی).
- [15] Methods of producing and distributing hydrogen gas. <http://www.satba.gov.ir/fa/hydrogen>.
- [16] D. Yao, H. Yang, H. Chen P.T. Williams. An overview of hydrogen production from biomass. *Applied Catalysis B: Environmental*, 227:477–487, 2018.
- [17] A. Alijani, M. Beheshti. Simulation and study the effects of operational parameters on methanol to propylene process. *Farayandno*, 9(45):36–56. (in Persian فارسی).
- [18] Bargigli, S. Comparison of thermodynamic and environmental indexes of natural gas, syngas and hydrogen production processes. *Energy*, 29:2145–2159, 2004.
- [19] K. Naima, A. Liazid. Waste oils as alternative fuel for diesel engine: A review. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 4(3):1–14, 2013.