

روش‌های تولید سوخت هیدروژن مایع

علی صابری مقدم^{1*}، هدیه اکبری²

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

*Email: ali_saberimoghaddam@yahoo.com

(تاریخ وصول: 92/11/8، تاریخ پذیرش: 93/3/7)

چکیده

هیدروژن مایع به عنوان یک پیشرانده قدرتمند و پربازده در صنایع فضایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مقاله ابتدا اصول کلی در رابطه با مایع سازی گاز هیدروژن بیان شده است. سپس روش‌های مختلف مایع سازی هیدروژن شامل چهار دسته کلی فرآیند پیش سرمایشی لینده - هامپسون، فرآیند کلاود، فرآیند کلاود با پیش سرد کن هلیوم و فرآیند مایع سازی به کمک سرما سازهای کوچک، بررسی و مزایا و معایب هر روش بیان گردیده است. در انتها، با توجه به امکانات و شرایط فعلی کشور، فرآیند پیش سرمایشی لینده - هامپسون برای مایع سازی هیدروژن در مقیاس کوچک، انتخاب شده است.

واژه‌های کلیدی: هیدروژن مایع، مایع سازی هیدروژن، فرآیند پیش سرمایشی لینده - هامپسون، پیشرانده.

1- مقدمه

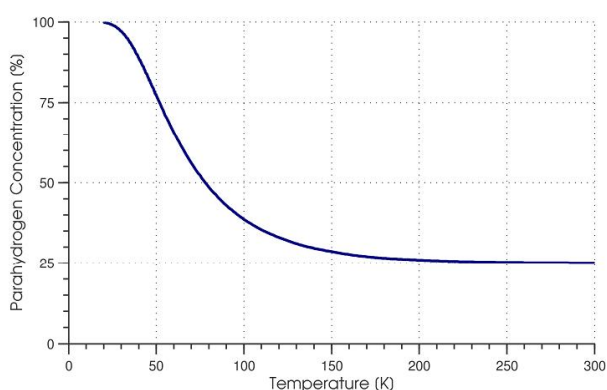
تولید نمی‌کند و تنها محصولات احتراق آن آب و گرما می‌باشد. علاوه بر این، هیدروژن ماده‌ای تجدید پذیر است و به روش‌های مختلفی از منابع انرژی تجدید پذیر، قابل تولید می‌باشد [2]. هیدروژن چه در حالت گازی و چه در حالت مایع، موارد کاربرد زیادی دارد. یکی از دلایل مایع سازی این گاز، کم کردن حجم و بالا بردن دانسیته آن به منظور حمل و نقل آسان‌تر به محل مصرف می‌باشد. هیدروژن مایع کاربردهای زیادی در پیل‌های سوختی و خودروها دارد [3]. یکی از مهم‌ترین کاربردهای هیدروژن مایع در صنعت هوا فضا، به عنوان پیشرانده موشک‌ها و فضاپیماها می‌باشد [4-7]. هیدروژن مایع یک پیشرانده بسیار قدرتمند با کمترین جرم مولکولی در بین عناصر بوده و با شدت بسیار زیادی می‌سوزد (دمای احتراق

هیدروژن سبک‌ترین و فراوانترین عنصر در جهان می‌باشد. اعتقاد بر این است که 90 درصد جرم جهان از این عنصر تشکیل شده است [1]. هیدروژن قابلیت واکنش شیمیایی با بیشتر عناصر را دارد و نقطه جوش و ذوب آن فقط از هلیوم بالاتر است. هیدروژن مایع دارای نقطه جوش 20 کلوین است و جامد آن نقطه ذوبی کمتر از 14 کلوین در فشار اتمسفریک دارد. هیدروژن دارای خواص مطلوب فراوانی است که موجب جذابیت آن به عنوان یک حامل انرژی ثانویه شده است؛ از جمله این که، بیشترین محتوای انرژی به ازای واحد جرم را در بین تمام سوخت‌هایی که تا به حال شناخته شده‌اند دارا می‌باشد. هیدروژن سوخت پاک است که در اثر واکنش با اکسیژن، کربن دی اکسید

1- دانشیار

2- کارشناس ارشد

مغناطیسی همگن و ناهمگن مواد پارامغناطیس انجام می‌دهند[5]. مطالعات تیلور¹⁰ و همکارانش در سال‌های 1931 تا 1933 بر روی کاتالیزورهای مختلف، نشان داد که خاصیت مغناطیسی سطح کاتالیست، عامل تسریع کننده تبدیل ارتو به پارا می‌باشد، بنابراین کاتالیزورهای ساخته شده با مواد پارامغناطیس برای این هدف مناسب هستند[15]. بعضی از کاتالیست‌هایی که در این زمینه به خوبی عمل می‌کنند عبارتند از: ذرات آلومینا، زغال چوب و سیلیکاژل[16] و نیز هیدروکسیدهای آهن III، کبالت III، نیکل II، کروم III و منگنز IV[5]. همچنین می‌توان از اکسیدهای پارامغناطیس از قبیل اکسید کروم یا اکسید گادولینیوم¹¹ به این منظور استفاده کرد[17]. تبدیل ارتو به پارا در یک فرآیند مایع سازی، می‌تواند به صورت پیوسته و یا در طی چند مرحله صورت پذیرد.



شکل 1- درصد تعادلی هیدروژن پارا به عنوان تابعی از دما[13].

2- سیر تحول مایع سازی هیدروژن در جهان

برای اولین بار، در سال 1898 میلادی محققى به نام دوئر¹² توانست در آزمایشگاه خود با استفاده از هوای مایع برای پیش سرد کردن گاز هیدروژنی که تا 180 بار فشرده شده بود و همچنین یک مبدل حرارتی و یک شیر ژول- تامسون¹³، هیدروژن را مایع کند[18]. چند سال بعد از مایع سازی هیدروژن توسط دوئر، یک سیستم پیش سرمایشی لینده- هامپسون¹⁴ (که اولین بار در سال 1895 توسط لینده و هامپسون به طور مستقل برای مایع سازی هوا ابداع گردید) به عنوان اولین سیستم ساده آزمایشگاهی برای مایع سازی هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت[19]. در سال 1902 کلاود¹⁵ سیکیلی برای مایع سازی هوا ابداع نمود که برای مایع سازی هیدروژن نیز قابل

2997 کلونین). این پیشرانه در ترکیب با اکسید کننده‌ای همچون اکسیژن مایع، بیشترین مقدار ضربه ویژه¹ (391 ثانیه) یا به عبارتی بیشترین میزان راندمان به ازای مقدار سوخت مصرفی را در مقایسه با تمام پیشرانه‌هایی که تا به حال مورد استفاده قرار گرفته‌اند، تولید می‌کند[8]. استفاده از هیدروژن مایع به همراه اکسیژن مایع به عنوان پیشرانه فضاییماها از زمان جنگ جهانی دوم آغاز شده و تاکنون از هیدروژن مایع به عنوان سوخت موشک‌های آریان²، ساترن³، آپولو⁴، شاتل فضایی⁵ و غیره استفاده شده است[9-11].

هیدروژن به دو شکل ایزومری ارتو⁶ و پارا⁷ وجود دارد. تفاوت این دو ایزومر در جهت گیری اسپین‌های هسته اتم هیدروژن در یک مولکول می‌باشد. در مولکول هیدروژن ارتو، اسپین‌های دو پروتون در یک جهت و به صورت موازی یکدیگر و در مولکول هیدروژن پارا، اسپین‌ها در خلاف جهت یکدیگر قرار دارند. ترکیب تعادلی هیدروژن از نظر درصد ارتو و پارا تشکیل دهنده آن، تنها تابعی از دمای هیدروژن می‌باشد. در دمای اتاق، گاز هیدروژن از 75 درصد ارتو و 25 درصد پارا تشکیل شده است، که به آن هیدروژن نرمال⁸ گفته می‌شود. درصد هیدروژن پارا تعادلی در هیدروژن مایع در نقطه جوش اتمسفری (20/39 کلونین)، 99/79 درصد می‌باشد[12]. همانطور که در شکل 1 مشاهده می‌شود، با کاهش دما، درصد هیدروژن پارا افزایش می‌یابد[13]. تغییر درصد تعادلی ارتو و پارا با دما، به دلیل تبدیل خود به خودی هیدروژن ارتو به هیدروژن پارا رخ می‌دهد. این تبدیل در گاز هیدروژن با سرعت بسیار کمی صورت می‌گیرد (ثابت سرعت واکنش تبدیل هیدروژن ارتو به هیدروژن پارا، $0/0114 \text{ h}^{-1}$ است)[4]. بنابراین، هیدروژنی که در یک فرآیند مایع سازی سریع، مایع شده است، درصد ارتوی بالایی دارد و اگر در یک مخزن، ذخیره شود به مرور زمان تبدیل ارتو به پارا رخ خواهد داد. تبدیل هیدروژن از ارتو به پارا یک فرآیند گرمازا می‌باشد. در هیدروژن نرمال مایع شده، گرمایی که در اثر تبدیل خود به خودی ارتو به پارا تولید می‌شود (در حدود J/g 702)، از مقدار گرمای لازم برای تبخیر هیدروژن ($454 J/g$) بیشتر است[14]. پس در یک تانک ذخیره هیدروژن مایع، در اثر تبدیل هیدروژن ارتو به پارا و گرمای ناشی از آن، تبخیری رخ می‌دهد که اصطلاحاً به آن جوشش خاموش⁹ گفته می‌شود و این امر به مرور زمان موجب هدر رفتن هیدروژن مایع خواهد شد. برای جلوگیری از هدر رفتن هیدروژن مایع در تانک ذخیره، تبدیل هیدروژن از ارتو به پارا را قبل از مایع سازی، توسط کاتالیزورهای جامد و یا میدان‌های

10- Taylor
11- Gadolinium
12-Dewar
13- Joule- Thomson
14- Linde- Hampson
15- Claude

1- Specific Impulse
2- Ariane
3- Saturn 5
4- Apollo
5- Space Shuttle
6- Ortho
7- Para
8- Normal
9- Boil off

یک گاز حقیقی در طول انبساط اختناقی می‌تواند دستخوش افزایش یا کاهش گردد که این تغییرات دما، به ضریب ژول - تامسون گاز وابسته است. این ضریب که با μ_{JT} نشان داده می‌شود، بیانگر نسبت تغییرات دما به تغییرات فشار گاز در فرآیند انبساط انتالپی ثابت می‌باشد $(\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_h)$ [22]. به عبارت دیگر، ضریب ژول - تامسون، نشان دهنده شیب منحنی‌های انتالپی ثابت، در نمودار دما بر حسب فشار است. دمایی که در آن ضریب ژول تامسون صفر می‌شود دمای وارونگی⁵ نامیده می‌شود. تعداد زیادی منحنی انتالپی ثابت در یک نمودار تغییرات دما بر حسب تغییرات فشار، می‌توان ترسیم کرد. تعدادی از این منحنی‌ها، دارای یک نقطه ماکزیمم هستند که در آن، شیب منحنی یا به عبارت دیگر، ضریب ژول - تامسون گاز، صفر است. پس تعداد زیادی دمای وارونگی برای هر گاز، در این نقاط ماکزیمم وجود دارد. ماکزیمم دمای وارونگی برای هر گاز، دمایی است که در بالاتر از آن دما، منحنی‌های انتالپی ثابت، دارای ماکزیمم نیستند و شیب آنها همواره منفی می‌باشد. به عبارت دیگر، ضریب ژول - تامسون گاز در آن دماها همواره منفی است و در صورت کاهش فشار در یک فرآیند انتالپی ثابت، دمای آن افزایش می‌یابد. بنابراین، برای همه گازها تنها در صورتی دما در اثر فرآیند اختناقی کاهش می‌یابد که دمای اولیه گاز کمتر از ماکزیمم دمای وارونگی‌اش باشد. برای تمام گازها به جز هلیوم، هیدروژن و نئون، ماکزیمم دمای وارونگی بیشتر از دمای محیط است [23]. پس اکثر گازها در دمای محیط در اثر انبساط انتالپی ثابت، سرد می‌گردند. ماکزیمم دمای وارونگی هیدروژن، 205 کلوین است [24]. بنابراین، این گاز در اثر انبساط انتالپی ثابت در دمای محیط، گرم می‌شود. برای این که دمای هیدروژن با عبور از شیر ژول - تامسون کاهش یابد باید ابتدا دمای آن را تا کمتر از 205 کلوین سرد نمود. پس نمی‌توان تنها با استفاده از شیر ژول - تامسون، گاز هیدروژنی که در دمای محیط است را مایع کرد.

روش دیگر برای کاهش دمای هیدروژن، استفاده از یک سیال کمکی به منظور سرد کردن آن است. این سیال می‌تواند هیدروژن را تا دمایی کمتر از ماکزیمم دمای وارونگی، پیش سرد کند و سپس از یک شیر ژول - تامسون برای بیشتر سرد کردن و مایع سازی استفاده گردد. به طور کلی هر سیالی که دمای نقطه سه گانه‌اش کمتر از ماکزیمم دمای وارونگی هیدروژن باشد می‌تواند به عنوان پیش سرد کن در فرآیند مایع سازی هیدروژن مورد استفاده قرار گیرد. این سیالات می‌توانند فلوئور، اکسیژن، هوا، متان، آرگون و نیتروژن باشند که چهار تای اول به دلیل خطر انفجار مناسب نیستند و آرگون هم در مقایسه با نیتروژن گران است، لذا معمولاً از نیتروژن مایع برای پیش سرد کردن

استفاده بود. سیکل کلاود چند سال بعد از سیکل لینده - هامپسون ارائه شد و در آن از یک موتور انبساطی استفاده می‌شد که قابلیت تولید دمایی کمتر از دمای تولیدی به وسیله انبساط انتالپی ثابت لینده را دارا بود. تا دهه 1940 میلادی تولید هیدروژن مایع به مقیاس‌های تولید آزمایشگاهی که در حدود چند گرم بود محدود می‌شد. از اواسط دهه 40 تا 50 میلادی، هیدروژن مایع در آزمایشگاه‌ها در مقیاس قابل توجهی تولید شد تا نیاز دولت ایالت متحده آمریکا برای برنامه‌های هسته‌ای و هوافضایی را تأمین کند [14]. بزرگترین مقیاس تولید هیدروژن مایع نرمال در آن زمان 320 لیتر در ساعت بود که در کمیته ملی استاندارد¹ (NBS) در بولدر بولدر کلرادو² در سال 1952 تولید شد. در سال 1953 در همین موسسه، برای اولین بار، هیدروژنی با غلظت پارای 90 تا 95% (با استفاده از کاتالیزور اکسید کروم بر پایه آلومینا) تولید شد [20].

در داخل کشور، تاکنون در زمینه مایع سازی هیدروژن، عملاً اقدام جدی صورت نگرفته است. با توجه به کاربردهای زیاد هیدروژن مایع در صنعت پرتاب ماهواره و به ویژه صنایع فضایی، نیاز به یافتن روشی مناسب و بهینه برای مایع سازی هیدروژن که با شرایط اقتصادی و امکانات موجود کشور هماهنگ بوده، قابلیت افزایش مقیاس تولید را داشته و در عین حال ساده نیز باشد، به خوبی احساس می‌شود. در ادامه روش‌های مختلف مایع سازی هیدروژن مورد بررسی قرار خواهند گرفت و روش مناسب برای تولید هیدروژن مایع در مقیاس کوچک پیشنهاد خواهد شد.

3- اصول کلی در مایع سازی هیدروژن

اولین نکته قابل توجه در مایع سازی هیدروژن، خلوص خوراک هیدروژن گازی می‌باشد. برای مایع سازی هیدروژن باید خوراک هیدروژن گازی با حداقل خلوص 99/999 درصد مورد استفاده قرار گیرد [21]، تا مشکلاتی از قبیل جامد شدن ناخالصی‌های آن در دمای بسیار پایین و انسداد لوله‌ها و شیرها و سایر تجهیزات مورد استفاده در فرآیند مایع سازی، به وجود نیاید.

برای مایع سازی هیدروژن باید دمای آن را تا دمای جوش آن، یعنی حدود 20 کلوین کاهش داد. کاهش دما به سه روش قابل انجام است. روش اول، عبور دادن گاز هیدروژن از یک شیر ژول - تامسون است. در حین عبور از یک شیر ژول - تامسون، انبساط اختناقی³ یا پدیده ژول - تامسون رخ می‌دهد. در این فرآیند، گاز تحت شرایط جریانی ثابت و بدون اینکه در اثر انبساط آن کاری از سیستم دریافت گردد به صورت آدیباتیک⁴ منبسط می‌شود. در طی این فرآیند در اثر تغییر فشار ایجاد شده، دما تغییر می‌کند ولی انتالپی ثابت می‌ماند. دمای

5- Inversion Temperature

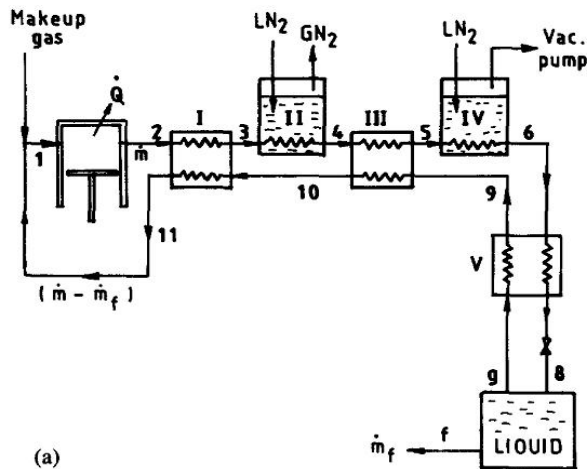
1- National Bureau of Standard (NBS)

2- Boulder, Colorado

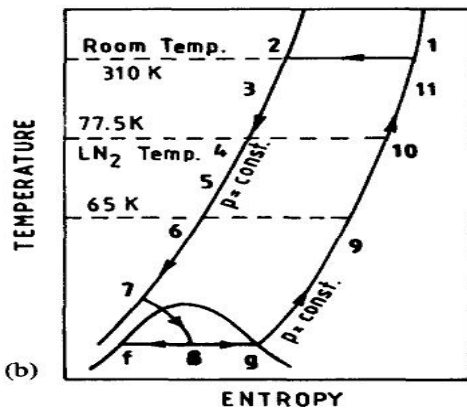
3- Throttle Expansion

4- Adiabatic

ناندی و سارانگی ارائه شده و در آن از یک حمام نیتروژن مایع اتمسفری و یک حمام نیتروژن مایع تحت خلأ برای پیش سرد کردن هیدروژن استفاده شده است، به همراه نمودار تغییرات دما بر حسب انتروپی هیدروژن در این فرآیند، در شکل 2 نشان داده شده است [25].



(a)



(b)

شکل 2- a- فرآیند پیش سرمایشی لینده- هامپسون برای مایع سازی هیدروژن و b- نمودار T-S این فرآیند [25].

همانطور که در شکل 2 مشاهده می‌شود، گاز هیدروژن با دمای 310 کلوین وارد کمپرسور می‌شود و به صورت دما ثابت فشرده می‌گردد (1→2). سپس با گذشتن از مبدل حرارتی I به صورت فشار ثابت، دمای آن کاهش می‌یابد (2→3). گاز هیدروژن در مرحله بعد وارد مبدل حرارتی حمام نیتروژن مایع اتمسفری II شده و تا دمای 77/5 کلوین سرد می‌شود (3→4). معمولاً، اولین بستر کاتالیستی تبدیل هیدروژن ارتو به پارا در این مبدل حرارتی قرار داده می‌شود و تبدیل کاتالیستی به صورت دما ثابت، در حین تبادل حرارت با سیال سرد صورت می‌گیرد. گاز هیدروژن با عبور از مبدل حرارتی III (4→5)، وارد حمام نیتروژن مایع تحت خلأ (مبدل حرارتی IV) شده و دمای

گاز هیدروژن استفاده می‌شود، چون هم از نظر ایمنی و هم از لحاظ اقتصادی نسبت به گازهای دیگر ارجحیت دارد [16و23].

سومین روش برای کاهش دمای هیدروژن، عبور دادن آن از یک منبسط کننده¹ است. گاز هیدروژن در هر دمایی با عبور از منبسط کننده در اثر انبساط آیزنتروپیک² (آدیاباتیک برگشت پذیر)، دچار کاهش دما می‌شود. انبساط توربینی پیوسته آدیاباتیک از یک فشار بالا به یک فشار کم، فرآیندی است که در آن انرژی درونی گازی که در منبسط کننده دچار انبساط می‌شود، به انرژی جنبشی تبدیل می‌گردد. در این فرآیند همواره دما کاهش می‌یابد چه برای گاز ایده‌آل چه غیر ایده‌آل. سپس انرژی جنبشی به کار شفت تبدیل شده و باعث دوران قسمت‌های متحرک یک منبسط کننده توربینی³ یا یک منبسط کننده رفت و برگشتی می‌شود.

به این دلیل که در فرآیند مایع سازی هیدروژن از پدیده انبساط (کاهش فشار) به منظور کاهش دمای گاز هیدروژن استفاده می‌گردد، وجود کمپرسور برای افزایش فشار گاز هیدروژن ورودی به فرآیند مایع سازی ضروری است.

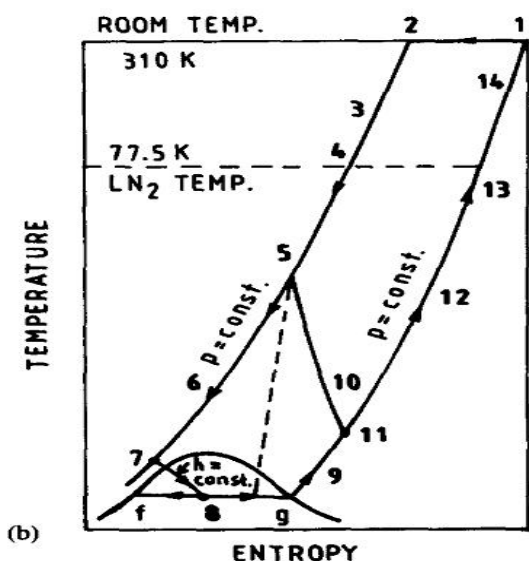
4- فرآیندهای مایع سازی هیدروژن

در این بخش، به بررسی اجمالی فرآیندهای اصلی مایع سازی هیدروژن پرداخته می‌شود تا از میان آنها، فرآیند مناسب برای مایع سازی هیدروژن در مقیاس کوچک، انتخاب گردد.

4-1- فرآیند پیش سرمایشی لینده- هامپسون

در فرآیند پیش سرمایشی لینده- هامپسون، گاز هیدروژن ابتدا توسط کمپرسور تا فشارهای نسبتاً زیادی فشرده می‌شود و سپس با عبور از چند مبدل حرارتی و حمام نیتروژن مایع، سرد می‌گردد. در نهایت با عبور از یک شیر ژول- تامسون، در اثر افت فشار ناگهانی و کاهش دما، بخشی از گاز هیدروژن به مایع تبدیل می‌شود. بخشی از هیدروژن که هنوز به صورت گاز است، به دلیل دارا بودن دمای بسیار کم؛ در مبدل‌های حرارتی به عنوان سیال سرد برای سرد کردن گاز هیدروژن گرم ورودی به فرآیند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این گاز نهایتاً به ابتدای فرآیند بازگردانده می‌شود تا با گاز هیدروژن تازه، مخلوط شده و دوباره فرآیند تکرار شود. در فرآیندهای پیش سرمایشی لینده- هامپسون مختلفی که تا به حال ارائه شده‌اند، قواعد اصلی فرآیند یکسان است. تفاوت این فرآیندها در تعداد حمام‌های نیتروژن مایع مورد استفاده برای پیش سرد سازی، تعداد بسترهای تبدیل هیدروژن ارتو به پارا، انشعابات جریان هیدروژن و استفاده یا عدم استفاده از بخار نیتروژن سرد خروجی از حمام نیتروژن مایع می‌باشد. به عنوان مثال، یک نمونه از فرآیند پیش سرمایشی لینده- هامپسون که توسط

1- Expander
2- Isentropic
3- Turbo Expander



شکل 3- a- فرآیند کلاود برای مایع سازی هیدروژن و b- نمودار T-S این فرآیند [25].

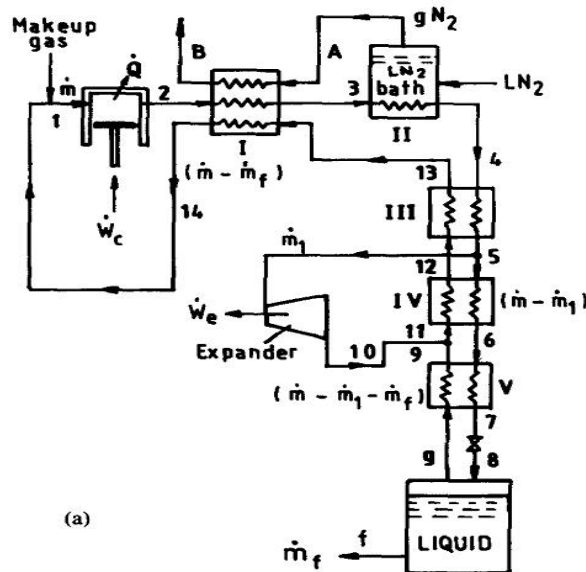
مطابق شکل 3، گاز هیدروژن فشرده شده در کمپرسور (با دبی جرمی \dot{m})، با عبور از مبدل حرارتی سه کاناله² I (2→3) و حمام نیتروژن مایع اتمسفری II (3→4) تا دمای 77/5 کلوین سرد می‌گردد. پس از سردتر شدن در مبدل حرارتی III (4→5)، بخشی از جریان هیدروژن (با دبی جرمی \dot{m}_1) با عبور از منبسط کننده، دچار کاهش دمای شدیدی می‌شود (5→10). این جریان سرد برای کاهش دمای باقیمانده³ جریان هیدروژن، در مبدل حرارتی IV مورد استفاده قرار می‌گیرد (5→6). گاز هیدروژن در مبدل حرارتی V نیز سرد می‌شود (6→7) و در نهایت، با عبور از شیر ژول-تامسون به طور جزئی مایع می‌شود (فرآیند انتالپی ثابت 7→8). هیدروژن مایع (f) با دبی جرمی \dot{m}_f از فرآیند خارج می‌شود و گاز سرد باقیمانده (g)، با عبور از مبدل‌های حرارتی I و III، IV و V، در نقش سیال سرد، به ورودی کمپرسور بازگردانده می‌شود. تبدیل کاتالیستی هیدروژن ارتو به پارا می‌تواند به صورت دما ثابت در حمام نیتروژن مایع و همچنین به صورت تبدیل کاتالیستی پیوسته با قرار دادن کاتالیست در جدار داخلی لوله‌های محل عبور هیدروژن انجام شود. در شکل 3-b، \dot{Q} ، \dot{W}_e و \dot{W}_c به ترتیب گرمای تولید شده در کمپرسور، کار مصرفی کمپرسور و کار تولید شده در منبسط کننده می‌باشند.

در فرآیند کلاود نسبت به فرآیند لینده-هامپسون، راندمان مایع سازی بیشتر و فشار کاری مورد نیاز، کمتر است [26]. بنابراین، کار لازم برای فشرده سازی هیدروژن در فرآیند کلاود کمتر از فرآیند لینده-هامپسون می‌باشد، زیرا به دلیل وجود منبسط کننده در

آن به 65 کلوین کاهش می‌یابد (5→6). به طور معمول، دومین بستر کاتالیستی تبدیل هیدروژن ارتو به پارا از نوع دما ثابت، در این مبدل حرارتی قرار داده می‌شود. سپس این گاز از آخرین مبدل حرارتی نیز عبور می‌کند (6→7) و در نهایت با عبور از شیر ژول-تامسون، بخشی از آن مایع می‌شود (در فرآیند انتالپی ثابت 7→8). هیدروژن مایع با دبی جرمی \dot{m}_f از فرآیند خارج می‌شود (f) و گاز جدا شده از آن (g)، با عبور از مبدل‌های حرارتی V و III و I به عنوان سیال سرد، با جریان هیدروژن تازه¹ ورودی به فرآیند¹ مخلوط و دوباره وارد کمپرسور می‌شود.

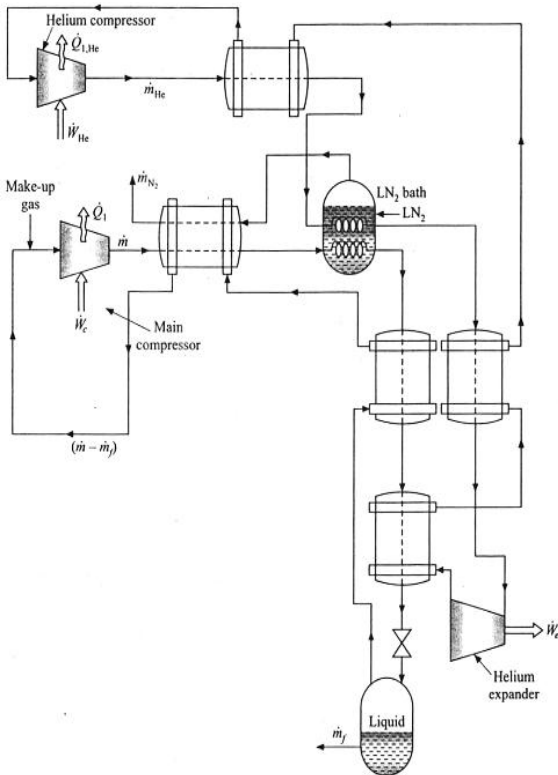
4-2- فرآیند کلاود

در این فرآیند، از منبسط کننده نیز برای سرد کردن هیدروژن استفاده می‌شود. گاز هیدروژن بعد از فشرده شدن توسط کمپرسور، از یک مبدل حرارتی سه کاناله² عبور می‌کند تا سرد شود. سیال‌های سرد در این مبدل، گاز نیتروژن سرد خروجی از حمام نیتروژن مایع و گاز هیدروژن سرد بازگشتی از انتهای فرآیند هستند. سپس گاز هیدروژن با گذشتن از حمام نیتروژن مایع سردتر می‌شود. در این فرآیند، بخشی از گاز هیدروژنی که فرآیند مایع شدن را طی می‌کند، جدا شده و با عبور از یک منبسط کننده سرد می‌شود. از این هیدروژن سرد شده، برای سرد کردن باقیمانده³ جریان هیدروژن استفاده می‌گردد. در اینجا نیز مشابه با فرآیند پیش سرمایشی لینده-هامپسون، در آخرین مرحله از یک شیر ژول-تامسون برای مایع سازی هیدروژن استفاده می‌شود. در شکل 3 یک فرآیند کلاود برای مایع سازی هیدروژن که توسط ناندی و سارانگی ارائه شده به همراه نمودار تغییرات دما بر حسب انتروپی هیدروژن در این فرآیند، نشان داده شده است [25].



1- Makeup Gas
2- Three Channel Heat Exchanger

در منبسط کننده هلیوم، کار مصرفی در کمپرسور هیدروژن و گرمای تولید شده در اثر فشرده سازی در کمپرسور هیدروژن هستند.



شکل 4- فرآیند کلاود با پیش سرد کن هلیوم، برای مایع سازی هیدروژن [23].

4-4- مایع سازی هیدروژن به کمک سرما سازهای کوچک

این نوع از فرآیندهای مایع سازی هیدروژن، با فرآیند پیش سرمایشی لینده- هامپسون و فرآیند کلاود که قبلاً ذکر گردید؛ بسیار متفاوت هستند. در این فرآیندها، از گاز هلیوم برای سرد کردن و مایع سازی هیدروژن استفاده می‌گردد. روش کار به این صورت است که گاز هلیوم یک سیکل را طی می‌کند که در یک مرحله از این سیکل، در اثر انبساط سرد می‌شود و این گاز هلیوم سرد در تماس غیر مستقیم با هیدروژن، موجب کاهش دما و مایع سازی آن می‌شود. سیکل‌های گیفورد مک ماهون¹، استرلینگ² و پالس تیوب³ از جمله سیکل‌های مورد استفاده برای هلیوم در سرما سازهای کوچکی⁴ هستند که در مایع سازی هیدروژن مورد استفاده قرار می‌گیرند [28 و 29].

حداکثر توان سرما سازی بهترین سرما سازهای موجود در دمای 20/3 کلوین، در حدود 20 وات است. این در حالی است که η_{fg} هیدروژن در حدود 445 J/g می‌باشد. بنابراین، حداکثر میزان هیدروژنی که به

فرآیند کلاود، میزان کاهش دمای مورد نیاز برای هیدروژن در شیر ژول- تامسون کمتر خواهد بود. بنابراین، میزان کاهش فشار مورد نیاز در شیر نیز کمتر است. یک مزیت دیگر فرآیند کلاود نسبت به لینده- هامپسون، امکان استفاده از کار تولیدی توسط منبسط کننده در این فرآیند می‌باشد. با این حال، در فرآیند کلاود، تجهیزات پیچیده‌تری نسبت به فرآیند لینده- هامپسون استفاده می‌گردد.

در سیستم‌های تجاری کنونی، از فرآیند کلاود برای مایع سازی هیدروژن استفاده می‌شود. واحد مایع سازی هیدروژن در آلمان با ظرفیت تولید 4/4 تن هیدروژن مایع در روز، از آن جمله است [19]. در این واحد مایع سازی، برای سرد کردن هیدروژن تا دمای 80 K از نیتروژن مایع استفاده می‌شود. سرد سازی از 80 K تا 30 K به وسیله منبسط کننده انجام می‌گیرد. در نهایت به کمک شیر ژول- تامسون، هیدروژن به دمای 20 K رسانده می‌شود. در این فرآیند، تبدیل کاتالیستی هیدروژن ارتو به پارا در چهار مرحله صورت می‌گیرد؛ دو مرحله به صورت تبدیل آدیاباتیک و دو مرحله به صورت تبدیل دما ثابت در حمام‌های نیتروژن مایع و هیدروژن مایع انجام می‌شود [27].

4-3- فرآیند کلاود با پیش سرد کن هلیوم

در این فرآیند علاوه بر نیتروژن مایع، از گاز هلیوم نیز برای پیش سرد کردن هیدروژن استفاده می‌گردد؛ به این ترتیب فشار مورد نیاز برای هیدروژن خروجی از کمپرسور و در نتیجه میزان انرژی مصرفی کمپرسور کاهش می‌یابد. در این فرآیند اندازه کمپرسور مورد نیاز نسبت به فرآیند کلاود کاهش می‌یابد ولی به سه کمپرسور مجزا برای هیدروژن، نیتروژن و هلیوم نیاز است [23]. با توجه به شکل 4، گاز هیدروژن ورودی به فرآیند در کمپرسور فشرده می‌شود، در حمام نیتروژن مایع و نیز توسط بخارات نیتروژن پیش سرد می‌گردد و پیش از ورود به شیر ژول- تامسون، دمای آن توسط گاز هیدروژن برگشتی از انتهای فرآیند و گاز هلیوم کاهش می‌یابد. گاز هلیوم نیز در حمام نیتروژن مایع و سپس با گاز هلیوم سرد برگشتی سرد می‌گردد. در نهایت هلیوم با عبور از منبسط کننده سردتر شده و در مبدل حرارتی آخر در تماس با گاز هیدروژن، موجب کاهش دمای آن می‌گردد. در این فرآیند هلیوم به مایع تبدیل نمی‌شود بلکه تنها تا دماهایی کمتر از دمای مایع شدن هیدروژن، سرد می‌گردد. سرد سازی گاز هلیوم در این فرآیند بر اساس قواعد فرآیند کلاود می‌باشد اما میزان کار مصرفی این فرآیند نسبت به فرآیند کلاود کمتر است [23]. در شکل 4، \dot{m} بیانگر دبی جرمی هیدروژن ورودی به فرآیند، \dot{m}_{He} دبی جرمی هلیوم، \dot{m}_{N_2} دبی جرمی گاز نیتروژن و \dot{m}_f دبی جرمی هیدروژن مایع تولیدی می‌باشد. در این شکل، \dot{W}_c و \dot{Q}_1 به ترتیب کار تولیدی

1- Gifford- McMahon
2- Stirling
3- Pulse tube
4- Small Cryo-Coolers

ساختار ساده‌تری داشته باشد. یکی از تجهیزاتی که امکان تهیه آن با توجه به شرایط تحریم، دشوار می‌باشد، منبسط کننده است. پس بهتر است روشی برای مایع سازی هیدروژن انتخاب گردد که در آن از منبسط کننده استفاده نشود. علاوه بر این، از آنجا که نیتروژن مایع به فراوانی و با قیمت مناسب تولید می‌گردد؛ بهتر است تا حد امکان با افزایش مصرف نیتروژن مایع برای پیش سرد سازی هیدروژن، به ساده‌تر شدن فرآیند مایع سازی از لحاظ تجهیزاتی، کمک شود. لذا با توجه به نکاتی که ذکر گردید، به نظر می‌رسد برای تولید هیدروژن مایع در مقیاس کوچک در ایران، با توجه به شرایط و امکانات فعلی کشور، فرآیند پیش سرمایشی لینده- هامپسون روش مناسبی است. این فرآیند، بر خلاف فرآیندهای مایع سازی به کمک سرما سازهای کوچک، قابلیت افزایش مقیاس را دارد و ساختار تجهیزاتی آن نسبت به فرآیند کلاود ساده‌تر است.

5- نتیجه‌گیری

فرآیند مناسب برای مایع سازی هیدروژن باید قابلیت افزایش مقیاس داشته باشد. فرآیندهای مایع سازی به کمک سرما سازهای کوچک به دلیل نداشتن این قابلیت، برای تولید هیدروژن مایع در مقیاس‌های صنعتی و نیمه صنعتی مناسب نیستند. برای مایع سازی هیدروژن، پیش سرد کردن آن یک ضرورت است. با توجه به امکانات کشور، استفاده از نیتروژن مایع که با قیمت مناسب تولید شده و به فراوانی در دسترس می‌باشد؛ برای پیش سرد کردن هیدروژن مناسب‌ترین گزینه به نظر می‌رسد. برای تولید هیدروژن مایع در مقیاس کوچک، فرآیند پیش سرمایشی لینده- هامپسون روش مناسبی برای تولید هیدروژن مایع در شرایط تحریم می‌باشد.

وسیلهٔ سرما ساز، قابل مایع شدن است، $0/045$ g/s یا تقریباً $2/3$ لیتر در ساعت است [28]. بنابراین، روش مایع سازی هیدروژن به کمک سرما سازهای کوچک، تنها برای مقیاس‌های تولید کوچک قابل استفاده می‌باشد. این نوع از فرآیندهای مایع سازی، راندمان بالایی دارند [23] ولی به دلیل عدم امکان افزایش مقیاس، کاربرد صنعتی ندارند و استفاده از آنها تنها به مصارف آزمایشگاهی محدود می‌شود.

4-5- پیشنهاد روش مناسب مایع سازی هیدروژن در مقیاس کم در کشور

از آنجا که تاکنون در کشور مایع سازی هیدروژن صورت نگرفته است؛ در درجهٔ اول، کسب دانش فنی و بومی سازی این تکنولوژی، اهمیت بیشتری دارد. بنابراین، بهتر این است که در ابتدا، یک سیستم کوچک برای مایع سازی هیدروژن، طراحی و ساخته شود. برای طراحی یک واحد تولید هیدروژن مایع در مقیاس کوچک آزمایشگاهی، روش‌های زیادی وجود دارد اما آنچه که اهمیت دارد این است که روش انتخاب شده، قابلیت افزایش مقیاس را داشته باشد. همان گونه که ذکر گردید، روش‌های مایع سازی هیدروژن به کمک سرما سازهای کوچک، برای مقیاس‌های تولید کوچک قابل استفاده است و قابلیت افزایش مقیاس و صنعتی شدن را ندارد. به طور کلی انتخاب روش مناسب به فاکتورهای بسیاری، از قبیل انتقال حرارت، مسائل ترمودینامیکی، تکنولوژی تولید و جنبه‌های اقتصادی وابسته است. با توجه به شرایط موجود کشور، در دسترس بودن تجهیزات مورد نیاز برای یک فرآیند مایع سازی هیدروژن، مهم‌تر از میزان مصرف انرژی آن فرآیند است. بنابراین یکی از نکاتی که در انتخاب روش مناسب باید مد نظر قرار گیرد، امکان تهیهٔ تجهیزات است و باید تلاش شود که روش انتخابی،

مراجع

- [1] Notardonato, W. T. "Analysis and Testing of an Integrated Refrigeration and Storage System for Liquid Hydrogen Zero Boil-Off, Liquefaction, and Densification."; Ph.D. Thesis, University of Florida, 2006.
- [2] Reed, R. J. "Study of the Feasibility and Energy Saving of Producing and Pre-cooling Hydrogen with a 5-KW Ammonia Based Combined Power/Cooling Cycle."; M.Sc. Thesis, University of Florida, 2004.
- [3] Horddeski, M. F. "Alternative Fuels- the Future of Hydrogen."; Fairmont Press, Inc., pp. 23-24, 2007.
- [4] Verfondern, K. "Safety Considerations on Liquid Hydrogen."; Energy & Environment, vol. 10, pp. 64-71, available from <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>, 2008.
- [5] Haussinger, P., Lohmuller, R., Watson, A. M. "Hydrogen"; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 3-5, 2007.
- [6] Sloop, J. L. "Liquid Hydrogen as a Propulsion Fuel, 1945- 1959."; The NASA History Series, Appendix A-1, 1978.
- [7] Balat, M. "Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental and Transportation Problems."; Int. J. Hydrogen Energy, 2008, 33, 4013-4029.
- [8] Van Splinter, P. A. "Liquid Rocket Propellants."; Phys. Sci. Technol., 2003, 741-777.
- [9] Horddeski, M. F. "Alternative Fuels- the Future of Hydrogen."; CRC Press, pp. 180-181, 2007.
- [10] Tzimas, E.; Filiou, C.; Peteves, S. D.; Veyret, J. B. "Hydrogen Storage: State- of- the- Art and Future Perspective."; European Communities, p. 31, 2003.
- [11] Gupta, R. B. "Hydrogen Fuel, Production, Transport and Storage."; CRC Press, pp. 8-12, 2009.
- [12] Union carbide corporation "Survey Study of the Efficiency and Economics of Hydrogen Liquefaction."; National Technical Information Service, pp. 6-7, 1975.
- [13] Wayne Lawrence Staats, Jr. B. S. "Analysis of a Supercritical Hydrogen Liquefaction Cycle."; M.Sc. Thesis, University of Wisconsin-Madison, 2006.
- [14] Flynn, T. M. "Cryogenic Engineering."; Marcel Dekker, 2nd edition, pp. 180-188, 2005.
- [15] Weitzel, D. H., Loebenstein, W. V., Draper, J. W., Park, O. E. "Ortho-Para Catalysis in Liquid-Hydrogen Production."; J. Res. Nat. Bur. Stand., 1958, 60, No. 3, 221-227.
- [16] Barron, R. "Cryogenic Systems."; McGraw Hill Book Company, pp. 111-120, 1966.
- [17] Barbaro, P.; Bianchini, C. "Catalysis for Sustainable Energy Production."; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 117-119, 2009.

- [18] Foerg, w. "History of Cryogenics: the Epoch of the Pioneers from the Beginning to the Year 1911."; Int. J. Refrigeration, 2002, 25, 283-292.
- [19] Krasae-in, S.; Stang, J. h.; Neksa, P. "Development of Large-Scale Hydrogen Liquefaction Processes from 1898 to 2009."; Int. J. Hydrogen Energy, 2010, 35, 4524-4533.
- [20] McIntosh, G. E. "Hydrogen Liquefiers Since 1950."; Adv. Cryogenic Eng., 2004, 49, 9-15.
- [21] Encyclopedia Astronautica, "Lox/Lh2 Propellant."; <http://www.astronautix.com/props/loxlh2.htm>, 2012.
- [22] Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics."; McGraw Hill Company, 7th edition, pp. 266-267, 2005.
- [23] Mukhopadhyay, M. "Fundamentals of Cryogenic Engineering."; PHI Learning, pp. 48-95, 2010.
- [24] Weisend II, J. G. "Handbook of Cryogenic Engineering."; Taylor & Francis, p. 294, 1998.
- [25] Nandi, T. K.; Sarangi, S. "Performance and Optimization of Hydrogen Liquefaction Cycles."; Int. J. Hydrogen Energy, 1993, 18, 131-139.
- [26] Sham, R.; Jindal, T. K.; Pabla, B. S. "Cryogenic Processes- a Review."; Int. J. Eng. Sci. Technol., 2011, 3, 601-606.
- [27] Bracha, M.; Lorenz, G.; Patzelt, A.; Wanner, M. "Large-Scale Hydrogen Liquefaction in Germany."; Int. J. Hydrogen Energy, 1994, 19, No. 1, 53-59.
- [28] Green, M. A. "The Liquefaction of Hydrogen and Helium Using Small Coolers."; Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley CA 94720, USA, pp. 2-14, 2007.
- [29] Walker, G.; Weiss, M.; Reader, G.; Fauvel, O.R. "Small Scale Liquefaction of Hydrogen."; Int. J. Hydrogen Energy, 1992, 17, 593-597.