

جمهوری اسلامی ایران
سازمان برنامه و بودجه کشور

راهنمای ذخیره‌سازهای انرژی

بخش پنجم: اصول طراحی، ساخت و بکارگیری ذخیره‌سازهای
شیمیایی

ضابطه عمومی شماره ۵-۸۴۰

آخرین ویرایش: ۰۹-۰۵-۱۴۰۰

پژوهشگاه نیرو

گروه برنامه‌ریزی و بهره‌برداری سیستم‌های قدرت

<https://nri.ac.ir>

معاونت فنی، امور زیربنایی و تولیدی

امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

nezamfanni.ir

همکار و سرور گرامی

در نظر است تا پس از مدتی چند ماهه، این نشریه که حاصل سال‌ها مطالعه و تجربه در سطح کشور و مراجع معتبر بین‌المللی است، به عنوان ضابطه لازم‌الاجرا ابلاغ شود. لذا خواهشمند است ضمن مطالعه دقیق و استفاده از آن، نظرات ارزشمند خود را به نشانی زیر ارسال فرمایید تا قبل از ابلاغ، اصلاحات مورد نیاز انجام پذیرد:

nezamfanni@mporg.ir

Nezamfanni.ir

اصلاح مدارک فنی

خواننده گرامی

امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران معاونت فنی، امور زیربنایی و تولیدی سازمان برنامه و بودجه کشور، با استفاده از نظر کارشناسان برجسته مبادرت به تهیه این ضابطه کرده و آن را برای استفاده به جامعه مهندسی کشور عرضه نموده است. با وجود تلاش فراوان، این اثر مصون از ایرادهایی نظیر غلط‌های مفهومی، فنی، ابهام، ابهام و اشکالات موضوعی نیست.

از این‌رو، از شما خواننده گرامی صمیمانه تقاضا دارد در صورت مشاهده هرگونه ایراد و اشکال فنی، مراتب را به صورت زیر گزارش فرمایید:

- ۱- در سامانه مدیریت دانش اسناد فنی و اجرایی (سما) ثبت‌نام فرمایید: sama.nezamfanni.ir
 - ۲- پس از ورود به سامانه سما و برای تماس احتمالی، نشانی خود را در بخش پروفایل کاربردی تکمیل فرمایید.
 - ۳- به بخش نظرخواهی این ضابطه مراجعه فرمایید.
 - ۴- شماره بند و صفحه موضوع مورد نظر را مشخص کنید.
 - ۵- ایراد مورد نظر را به صورت خلاصه بیان دارید.
 - ۶- در صورت امکان متن اصلاح شده را برای جایگزینی ارسال نمایید.
- کارشناسان این امور نظرهای دریافتی را به دقت مطالعه نموده و اقدام مقتضی را معمول خواهند داشت. پیشاپیش از همکاری و دقت نظر جنابعالی قدردانی می‌شود.

نشانی برای مکاتبه : تهران، میدان بهارستان، خیابان صفی‌علی‌شاه، مرکز تلفن ۳۳۲۷۱، سازمان برنامه و بودجه،

امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

Email: nezamfanni@mporg.ir

web: nezamfanni.ir

پیشگفتار

نظام فنی و اجرایی یکپارچه کشور (مصوبه شماره ۲۵۲۵۴/ت/۵۷۶۹۷ هـ مورخ ۱۴۰۰/۰۳/۰۸ هیأت وزیران) در چهارچوب ماده ۳۴ قانون احکام دائمی برنامه‌های توسعه، به‌کارگیری معیارها، استانداردها و ضوابط فنی در مراحل تهیه و اجرای طرح و نیز توجه لازم به هزینه‌های نگهداری و بهره‌برداری در قیمت تمام شده طرح‌ها را مورد تأکید جدی قرار داده است و این امور به استناد ماده ۲۳ قانون برنامه و بودجه و نظام فنی اجرایی کشور، وظیفه تهیه و تدوین ضوابط و معیارهای فنی طرح‌های توسعه‌ای کشور را به عهده دارد.

در راستای فراهم نمودن مشخصات فنی و اجرایی طراحی، ساخت و بکارگیری ذخیره‌سازهای انرژی، مجموعه ضوابط ۱-۸۴۰ تا ۶-۸۴۰ تهیه و تنظیم شده است. ضابطه اول از این مجموعه، طراحی، ساخت و بکارگیری ذخیره‌سازهای الکتریکی، ضابطه دوم ذخیره‌سازهای مکانیکی، ضابطه سوم ذخیره‌سازهای الکتروشیمیایی، ضابطه چهارم ذخیره‌سازهای حرارتی، ضابطه پنجم ذخیره‌سازهای شیمیایی و ضابطه ششم مستندات و مطالعات ذخیره‌سازهای انرژی را شامل می‌شوند. این ضابطه، ضابطه پنجم از موارد صدرالذکر است.

در این ضابطه به تدوین مشخصات فنی و اجرایی طراحی، ساخت و بکارگیری انواع ذخیره‌سازهای شیمیایی پرداخته می‌شود. فصل اول به اصول کلی و عملکرد ذخیره‌سازهای شیمیایی، فصل دوم به فناوری ذخیره‌ساز الکترولیز، فصل سوم به فناوری ذخیره‌سازی، متاناسیون و سنتز شیمیایی و فصل چهارم نیز به نگهداری و ذخیره‌سازی اختصاص دارند. همچنین در فصل پنجم فناوری‌های تبدیل و استخراج انرژی، در فصل ششم سیستم‌های ذخیره‌سازی PtG، در فصل هفتم سیستم‌های ذخیره‌سازی PtL و در فصل نهم سوخت‌های اقیانوس به عنوان توسعه بیشتر PtG و PtL بررسی خواهند شد. در پایان نیز منابع و مراجع مورد استفاده معرفی خواهند شد.

تهیه و کنترل «اصول طراحی، ساخت و بکارگیری ذخیره‌سازهای شیمیایی»

[ضابطه شماره ۵-۸۴۰]

مجری: پژوهشگاه نیرو

مدیر پروژه: امید شاه‌حسینی پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی برق-قدرت

اعضای گروه تهیه‌کننده:

عباسعلی امیرفخریان پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی برق-قدرت
امید شاه‌حسینی پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی برق-قدرت

اعضای گروه تأییدکننده:

مرتضی ترابی پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی مواد
نیکی مسلمی پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی برق-قدرت
زهره مدیحی بیدگلی پژوهشگاه نیرو کارشناسی ارشد مهندسی برق-قدرت

هدایت و راهبری (سازمان برنامه و بودجه)

فرزانه آقارمضانعلی	رئیس گروه امور نظام فنی اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
علیرضا توتونچی	معاون امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
محمد رضا طلاکوب	کارشناس امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
سید وحیدالدین رضوانی	کارشناس امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران
علیرضا فخرحیمی	کارشناس امور نظام فنی و اجرایی، مشاورین و پیمانکاران

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
مقدمه.....	۱
فصل ۱.....	۲
۱-۱- سیستم C-H-O به عنوان یک سیستم پایه در ذخیره‌سازی انرژی.....	۳
۱-۱-۱- حرکت یک‌طرفه صنعت انرژی فسیلی و استفاده از زیست توده.....	۴
۲-۱-۱- فتوسنتز طبیعی و مصنوعی برای بستن چرخه کربن.....	۴
۳-۱-۱- انرژی بادی، انرژی آبی، انرژی خورشیدی و زمین گرمایی به عنوان تنها گزینه‌های انرژی.....	۵
۲-۱- هیدروژن به عنوان منبع انرژی.....	۵
۱-۲-۱- کشف هیدروژن.....	۵
۲-۲-۱- ویژگی‌های هیدروژن.....	۶
۳-۲-۱- مزایا و معایب هیدروژن به عنوان منبع انرژی.....	۷
۳-۱- تولید هیدروژن.....	۸
۱-۳-۱- تولید و مصرف جهانی هیدروژن.....	۱۰
۲-۳-۱- فرایندهای الکترولیتی.....	۱۱
۱-۲-۳-۱- الکترولیز آب.....	۱۱
۲-۲-۳-۱- تولید هیدروژن به عنوان یک محصول جانبی از الکترولیز کلر-قلیایی.....	۱۲
۳-۳-۱- فرایندهای ترموشیمیایی.....	۱۳
۱-۳-۳-۱- تولید هیدروژن از گاز طبیعی یا بیومتان با استفاده از اصلاح بخار.....	۱۳
۲-۳-۳-۱- تولید از ذغال سنگ یا زیست توده جامد با استفاده از گازدهی و پیرولیز (تجزیه در اثر حرارت).....	۱۴
۳-۳-۳-۱- تولید هیدروژن با استفاده از تجزیه ترموشیمیایی آب به وسیله انرژی خورشیدی متمرکز.....	۱۶
۴-۳-۱- فرایند فوتولیتیک.....	۱۷
۱-۴-۳-۱- تولید هیدروژن از آب با استفاده از یک فرایند فتوبیولوژیک با ریزاندامگان و انرژی نور.....	۱۸
۲-۴-۳-۱- تولید هیدروژن از آب با استفاده از یک فرایند فتوالکتروشیمیایی با نیمه‌هادی‌های خاص.....	۱۸
۴-۱- ترمودینامیک تجزیه آب.....	۱۹
۱-۴-۱- واکنش کامل.....	۱۹
۲-۴-۱- ولتاژ تجزیه و راندمان نظری.....	۱۹

۲۲	۳-۴-۱- معادله نرنست و تلفات اضافی.....
۲۲	۱-۳-۴-۱- واکنش در کاتد.....
۲۳	۲-۳-۴-۱- واکنش در آند.....
۲۴	۳-۳-۴-۱- اثرات جنبشی و افت ولتاژ در سلول‌های الکترولیز.....
۲۶	۵-۱- رسانایی الکترولیت.....
۲۶	۱-۵-۱- از انتقال یونی تا جریان الکتریکی در الکترولیز.....
۲۶	۱-۱-۵-۱- محاسبه نیروهای یونی.....
۲۷	۲-۱-۵-۱- محاسبه بارهای الکترولیت.....
۲۸	۳-۱-۵-۱- محاسبه تحرک یونی، شدت جریان و مقاومت اهمی در محلول‌های الکترولیت.....
۲۹	۲-۵-۱- رسانایی ویژه و مولار.....
۳۲	۳-۵-۱- اندازه‌گیری رسانایی الکترولیت.....
۳۵	۶-۱- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری.....
۳۶	فصل ۲.....
۳۷	۱-۲- اصول کلی.....
۳۷	۱-۱-۲- فرایندهای الکترولیز آب.....
۳۷	۲-۱-۲- الکترولیز اتمسفری.....
۳۹	۳-۱-۲- الکترولیز تحت فشار.....
۴۰	۲-۲- سلول الکترولیز- انواع الکترولیز.....
۴۰	۱-۲-۲- AEL.....
۴۲	۲-۲-۲- الکترولیز غشایی (PEM، PEMEL).....
۴۳	۳-۲-۲- HTEL.....
۴۵	۴-۲-۲- الکترولیز بدون غشا.....
۴۶	۳-۲- طراحی بلوک/پشته الکترولیز.....
۴۷	۴-۲- الکترولایزرها، تجهیزات الکترولیز و وسایل جانبی.....
۴۸	۱-۴-۲- اجزای تجهیزات بالادست- آب و لیچ‌ها.....
۴۸	۲-۴-۲- اجزای تجهیزات پایین دست- آماده‌سازی گاز.....
۴۹	۳-۴-۲- سیستم‌های کنترل و تنظیم کننده.....
۴۹	۵-۲- مقایسه فن‌آوری‌های مختلف الکترولیز.....

۵۱.....	۲-۶-افزایش راندمان با استفاده از گرمای اتلافی.....
۵۱.....	۲-۶-۱- اصول اولیه.....
۵۱.....	۲-۶-۲- اصول اولیه طراحی و مبانی محاسبات.....
۵۱.....	۲-۶-۲-۱- سیستم لوله کشی.....
۵۳.....	۲-۶-۲-۲- پمپ خنک کننده.....
۵۴.....	۲-۶-۳- مبدل حرارتی.....
۵۶.....	۲-۶-۳- تلفیق گرمای اتلافی.....
۵۸.....	۲-۶-۴- اثرات استفاده از گرمای اتلاف شده.....
۵۸.....	۲-۶-۴-۱- افزایش راندمان کلی.....
۵۸.....	۲-۶-۴-۲- راندمان اقتصادی.....
۵۹.....	۲-۷- جمع بندی و نتیجه گیری.....
۶۰.....	فصل ۳.....
۶۱.....	۳-۱- مروری بر مشخصات متان به عنوان منبع انرژی.....
۶۱.....	۳-۱-۱- بررسی اجمالی.....
۶۲.....	۳-۱-۲- گاز طبیعی به عنوان منبع انرژی.....
۶۳.....	۳-۲- منابع CO ₂ ، POWER-TO X (PTX).....
۶۳.....	۳-۳- متاناسیون شیمیایی.....
۶۳.....	۳-۳-۱- دستیابی به متاناسیون CO.....
۶۴.....	۳-۳-۲- دستیابی به متاناسیون CO ₂
۶۴.....	۳-۳-۳- اصول پایه و مفاهیم متاناسیون شیمیایی.....
۶۴.....	۳-۳-۳-۱- واکنش های شیمیایی.....
۶۵.....	۳-۳-۳-۲- الزامات منبع CO ₂ برای متاناسیون شیمیایی.....
۶۶.....	۳-۳-۳-۳- استفاده از گرمای تلف شده.....
۶۶.....	۳-۳-۴- راکتور مورد استفاده در متاناسیون.....
۶۶.....	۳-۳-۴-۱- دفع گرمای اتلاف شده-جلوگیری از نقاط داغ.....
۶۷.....	۳-۳-۴-۲- عملکرد انعطاف پذیر.....
۶۷.....	۳-۳-۴-۳- فرایندهای استفاده شده و در حال توسعه برای متاناسیون شیمیایی CO ₂
۶۷.....	۳-۳-۴-۴- راکتور بستر ثابت.....

۷۰	۳-۴-۵- راکتور سه فاز
۷۱	۳-۴- متاناسیون بیولوژیکی
۷۱	۳-۴-۱- طبقه بندی متانوز در زیست شناسی
۷۲	۳-۴-۲- رخداد متاناسیون بیولوژیکی در طبیعت
۷۲	۳-۴-۳- اصول پایه و مفاهیم متاناسیون بیولوژیکی
۷۳	۳-۴-۱- مزایا و معایب متاناسیون بیولوژیکی در مقایسه با متاناسیون شیمیایی
۷۴	۳-۴-۲- واکنش های متاناسیون بیولوژیکی
۷۶	۳-۴-۳- خلوص و کیفیت گاز تولید شده در متاناسیون بیولوژیکی
۷۶	۳-۴-۴- راکتورهای مورد استفاده در متاناسیون بیولوژیکی
۷۶	۳-۴-۱- راکتور با استفاده از کشت خالص
۷۹	۳-۴-۲- راکتور با استفاده از کشت مخلوط
۷۹	۳-۴-۳- کشت مخلوط در فاضلاب
۸۰	۳-۵- سنتز متانول
۸۰	۳-۵-۱- اصول پایه در سنتز متانول
۸۰	۳-۵-۱-۱- معادلات شیمیایی مرتبط با سنتز متانول
۸۱	۳-۵-۱-۲- تولید متانول
۸۲	۳-۵-۱-۱- سنتز گاز سنتز با تبدیل غیرمستقیم متان به متانول
۸۲	۳-۵-۱-۲- سنتز به وسیله تبدیل مستقیم متان به متانول
۸۲	۳-۵-۱-۳- هیدروژن تجدیدپذیر و دی اکسید کربن
۸۳	۳-۵-۲- فرایندها و راکتورهای مورد نیاز جهت سنتز متانول
۸۳	۳-۵-۱-۲- فرایندهای سنتز متانول
۸۳	۳-۵-۲-۲- انواع راکتور جهت سنتز متانول
۸۴	۳-۵-۲-۳- کاربرد متانول
۸۶	۳-۶- فرایند FT
۸۷	۳-۶-۱- واکنش های شیمیایی در فرایند FT
۸۸	۳-۶-۱-۱- تولید گاز سنتز از برق تجدیدپذیر و CO ₂ برای ذخیره انرژی و تولید سوخت
۸۸	۳-۶-۱-۲- تولید گاز سنتز از مواد اولیه فسیلی و بیوژنیک با استفاده از فرایندهای رایج
۸۹	۳-۶-۱-۳- خالص سازی و تصفیه گاز

۸۹.....	۳-۶-۱-۴- توالی فرایند FT.....
۹۲.....	۳-۶-۱-۵- تصفیه محصولات.....
۹۳.....	۳-۶-۲- راکتورهای مورد استفاده در فرایند FT.....
۹۵.....	۳-۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری.....
۹۶.....	فصل ۴.....
۹۷.....	۴-۱- ذخیره‌سازی گاز.....
۹۷.....	۴-۱-۱- مخازن ذخیره‌سازی.....
۱۰۰.....	۴-۱-۲- ذخیره‌سازی گاز طبیعی در سازندهای زیرزمینی.....
۱۰۲.....	۴-۱-۳- حفره‌های نمکی.....
۱۰۳.....	۴-۱-۳-۱- الزامات زمین‌شناسی و ژئوتکنیکی حفره‌های نمکی.....
۱۰۳.....	۴-۱-۳-۲- ابعاد نوعی حفره‌های نمکی.....
۱۰۴.....	۴-۱-۴- ذخیره‌سازی متخلخل.....
۱۰۴.....	۴-۱-۴-۱- مخازن خالی شده نفت و گاز.....
۱۰۶.....	۴-۱-۴-۲- سازندهای آبخوان.....
۱۰۷.....	۴-۱-۵- حفره‌های سنگی و معادن متروکه.....
۱۰۷.....	۴-۱-۵-۱- حفره‌های حفاری شده متداول (حفره‌های سنگی).....
۱۰۸.....	۴-۱-۵-۲- معادن متروکه.....
۱۰۸.....	۴-۱-۶- مقایسه فن‌آوری‌های ذخیره‌سازی هیدروژن.....
۱۰۹.....	۴-۲- ذخیره‌سازی مایع.....
۱۰۹.....	۴-۲-۱- گاز مایع.....
۱۰۹.....	۴-۲-۱-۱- مشخصات فنی گازهای مایع.....
۱۱۰.....	۴-۲-۱-۲- مقایسه LPG و CNG.....
۱۱۰.....	۴-۲-۱-۳- ذخیره‌سازی گازهای مایع.....
۱۱۱.....	۴-۲-۲- نفت خام.....
۱۱۱.....	۴-۲-۲-۱- مشخصات فنی نفت خام.....
۱۱۲.....	۴-۲-۲-۲- حمل و نقل نفت خام.....
۱۱۳.....	۴-۲-۳- ذخیره‌سازی نفت خام و فن‌آوری‌های آن.....
۱۱۴.....	۴-۲-۳- سوخت‌های زیستی (زیست سوخت‌ها).....

۱۱۴	بیواتانول-۱-۳-۲-۴
۱۱۵	بیودیزل-۲-۳-۲-۴
۱۱۶	ذخیره‌سازی سوخت‌های زیستی-۳-۳-۲-۴
۱۱۶	متانول و دی‌متیل اتر (DME)-۴-۲-۴
۱۱۸	مواد حامل هیدروژن مایع (LOHC)-۵-۲-۴
۱۱۸	ذخیره‌سازی و استخراج با حامل‌های هیدروژن مایع-۱-۵-۲-۴
۱۱۸	ایمنی-۲-۵-۲-۴
۱۱۹	مزایا و معایب-۳-۵-۲-۴
۱۲۰	ذخیره‌سازی جامد-۳-۴
۱۲۰	ذغال سنگ-۱-۳-۴
۱۲۱	زیست توده-۲-۳-۴
۱۲۲	ذخیره‌سازی در فضای باز-۱-۲-۳-۴
۱۲۳	ذخیره‌سازی در سالن-۲-۲-۳-۴
۱۲۴	جمع‌بندی و نتیجه‌گیری-۴-۴
۱۲۵	 فصل ۵
۱۲۶	تولید انرژی الکتریکی با استفاده از مفهوم CHP-۱-۵
۱۲۶	۱-۱-۵-پیل سوختی و اصول عملکردی آن
۱۲۷	۲-۱-۵-انواع پیل سوختی
۱۲۹	۳-۱-۵-اصول ترمودینامیکی مرتبط با پیل سوختی
۱۳۰	۴-۱-۵-نیروگاه‌های مبتنی بر توربین گازی
۱۳۲	۵-۱-۵-نیروگاه‌های مبتنی بر توربین‌های گازی و بخار
۱۳۳	 CHP-۶-۱-۵
۱۳۴	۲-۵-تامین گرمایش و سرمایش ساختمان
۱۳۴	۱-۲-۵-گرمایش گازی
۱۳۴	۱-۱-۲-۵-بویلرهای دمای پایین
۱۳۵	۲-۱-۲-۵-بویلرهای متراکم
۱۳۶	۲-۲-۵-پمپ‌های حرارتی گازی
۱۳۶	۱-۲-۲-۵-راندمان پمپ حرارتی

۱۳۷.....	۲-۲-۲-۵- پمپ‌های حرارتی گازی.....
۱۳۷.....	۳-۲-۲-۵- پمپ‌های حرارتی جذبی با استفاده از گاز.....
۱۳۸.....	۳-۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری.....
۱۳۹.....	فصل ۶.....
۱۴۰.....	۱-۶- کلیات سیستم‌های ذخیره‌ساز PTG.....
۱۴۰.....	۲-۶- PTG هیدروژن.....
۱۴۱.....	۶-۲-۱- استفاده از هیدروژن به عنوان یک ماده.....
۱۴۲.....	۶-۲-۲- استفاده از انرژی هیدروژن از طریق زیرساخت‌های مربوطه.....
۱۴۲.....	۶-۲-۳- استفاده از انرژی هیدروژن از طریق ترکیب آن با گاز طبیعی و استفاده از زیرساخت‌های موجود.....
۱۴۴.....	۶-۳-۳- PTG متان.....
۱۴۴.....	۶-۳-۱- مفاهیم پایه در $PtG-CH_4$
۱۴۵.....	۶-۳-۲- CO_2 اتمسفری.....
۱۴۶.....	۶-۳-۳- CO_2 حاصل از واحدهای تصفیه بیوگاز.....
۱۴۷.....	۶-۳-۴- CO_2 جزئی از گازهای واحدهای بیوگاز و خالص‌سازی گاز.....
۱۴۸.....	۶-۳-۵- CO_2 ناشی از گاز خارج شده از دودکش نیروگاه‌های ذغال سنگی.....
۱۴۸.....	۶-۳-۵-۱- مفاهیم و اصول کلی.....
۱۴۹.....	۶-۳-۵-۲- فرآیند احتراق اکسی فیول.....
۱۴۹.....	۶-۴-۱- راندمان، پتانسیل‌ها و انتشار CO_2
۱۴۹.....	۶-۴-۱-۱- افزایش راندمان به علت ادغام HTEL.....
۱۵۰.....	۶-۴-۲- راندمان سیستم‌های PtG.....
۱۵۱.....	۶-۴-۳- پتانسیل‌های ذخیره‌سازی انرژی.....
۱۵۲.....	۶-۴-۴- انتشار CO_2 سیستم PtG.....
۱۵۲.....	۶-۴-۴-۱- پتانسیل کاهش انتشار CO_2 با انتخاب منبع اولیه انرژی مناسب.....
۱۵۲.....	۶-۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری.....
۱۵۳.....	فصل ۷.....
۱۵۴.....	۷-۱- اهمیت PTL در انتقال انرژی.....
۱۵۴.....	۷-۲- سنتزها در سیستم C-H-O.....
۱۵۵.....	۷-۳- PTL برای تولید سوخت‌های مایع فیشر-تروپش.....

۱۵۶	۷-۴- PTL برای تولید متانول.....
۱۵۷	۷-۵- راندمان سیستم‌های PTL.....
۱۵۸	۷-۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری.....
۱۵۹	فصل ۸
۱۶۰	۸-۱- مواد اولیه و سوخت‌های اقیانوسی - پتانسیل موجود.....
۱۶۰	۸-۱-۱- ارائه بزرگترین پتانسیل انرژی تجدیدپذیر توسط باد و خورشید.....
۱۶۱	۸-۱-۲- منطق ناشی از انرژی حاصله از اقیانوس.....
۱۶۱	۸-۱-۳- بهره‌گیری از باد در اقیانوس به عنوان یک راه‌حل جهانی.....
۱۶۲	۸-۱-۴- محدودیت‌های انرژی بادی در بستر دریا و اقیانوس.....
۱۶۳	۸-۲- سکوها و شناور.....
۱۶۳	۸-۲-۱- اصول عملکرد.....
۱۶۵	۸-۲-۲- پتانسیل و راندمان.....
۱۶۵	۸-۲-۳- هزینه‌ها.....
۱۶۶	۸-۳- کشتی انرژی.....
۱۶۶	۸-۳-۱- اصول عملکرد.....
۱۶۶	۸-۳-۲- مزایا و معایب کشتی انرژی.....
۱۶۷	۸-۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری.....
۱۶۸	مراجع.....

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: ساختار و واکنش‌های سیستم‌های فسیلی با بهره‌گیری از عناصر کربن، هیدروژن و اکسیژن.....	۳
شکل ۲-۱: فتوسنتز طبیعی و محدودیت آن با استفاده از الکترولیز و سنتز آب برای ذخیره انرژی و بسته شدن چرخه کربن.....	۴
شکل ۳-۱: روش‌های متفاوت جهت تولید هیدروژن.....	۹
شکل ۴-۱: تاسیسات الکترولیز کلر-قلیایی نمونه با ظرفیت تولید سالیانه ۲۳۷ هزار تن سدیم هیدروکسید و ۲۱۰ هزار تن کلر.....	۱۳
شکل ۵-۱: نمونه‌ای از اصلاح کننده بخار.....	۱۴
شکل ۶-۱: عملیات تجزیه آب ترموشیمیایی در یک فرایند چرخه حرارتی دو مرحله‌ای.....	۱۷
شکل ۷-۱: وابستگی پارامترهای مختلف الکترولیز آب به دما.....	۲۱
شکل ۸-۱: تاثیر فشار بر ولتاژ سلول برگشت‌پذیر (حداقل ولتاژ تجزیه) در دماهای مختلف.....	۲۳
شکل ۹-۱: افت ولتاژ در یک سلول الکترولیت.....	۲۵
شکل ۱۰-۱: ولتاژ سلول در مقایسه با چگالی جریان.....	۲۶
شکل ۱۱-۱: انتقال یون در محلول‌های قوی الکترولیت.....	۳۰
شکل ۱۲-۱: منحنی مشخصه ولتاژ-جریان یک سلول الکترولیت با ولتاژ AC و DC (اندازه‌گیری‌ها تنها با جریان متناوب دقیق هستند).....	۳۳
شکل ۱۳-۱: دیاگرام مداری یک سلول برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی.....	۳۴
شکل ۱۴-۱: مدار پل و تستون جهت اندازه‌گیری رسانایی.....	۳۵
شکل ۱-۲: شماتیک سیستم الکترولیز اتمسفری.....	۳۸
شکل ۲-۲: شماتیک سیستم الکترولیز تحت فشار.....	۳۹
شکل ۳-۲: اصول عملکرد AEL.....	۴۱
شکل ۴-۲: اصول عملکرد الکترولیز غشایی.....	۴۲
شکل ۵-۲: اصول عملکرد HTES.....	۴۴
شکل ۶-۲: اصول عملکرد الکترولیز بدون غشا.....	۴۵
شکل ۷-۲: طراحی پشته تک‌قطبی.....	۴۷
شکل ۸-۲: طراحی پشته دوقطبی.....	۴۷
شکل ۹-۲: نمای کلی از اجزای تاسیسات الکترولیز.....	۴۸

- شکل ۲-۱۰: گرمای اتلافی به عنوان محصولی دیگر از سیستم الکترولیز ۵۱
- شکل ۲-۱۱: انواع کنترل جریان در مبدل‌های حرارتی ۵۵
- شکل ۲-۱۲: منحنی دما در مبدل‌های حرارتی با استفاده از اصل همسویی و اصل جریان متقابل ۵۵
- شکل ۲-۱۳: دیاگرام‌های سانکی برای تاسیسات الکترولیز با استفاده و بدون استفاده از گرمای اتلافی ۵۸
- شکل ۳-۱: طراحی راکتور و جزئیات پر کردن کاتالیزور در آن ۶۸
- شکل ۳-۲: طراحی اولیه فرایند TREMP نمونه ۶۸
- شکل ۳-۳: راکتور سه‌فاز طراحی شده نمونه ۷۱
- شکل ۳-۴: نمایی از یک راکتور زیستی نمونه برای متاناسیون بیولوژیکی ۷۳
- شکل ۳-۵: اصول عملیاتی فرایند متانوژن ۷۵
- شکل ۳-۶: کیفیت گاز متاناسیون بیولوژیکی با تامین ثابت هیدروژن و CO₂ در یک راکتور ۱۰ لیتری ۷۶
- شکل ۳-۷: طراحی یک راکتور با استفاده از کشت خالص ۷۸
- شکل ۳-۸: نمایی از یک راکتور ۱۰ لیتری با استفاده از کشت خالص ۷۹
- شکل ۳-۹: افزایش محتوای متان در دستگاه تخمیر گاز فاضلاب با افزودن هیدروژن ۸۰
- شکل ۳-۱۰: راکتور متانول نمونه ۸۴
- شکل ۳-۱۱: نمای کلی از نحوه تولید متانول و ترکیبات شیمیایی آن به عنوان محصول واسطه ۸۶
- شکل ۳-۱۲: واکنش فرایند FT ۹۰
- شکل ۳-۱۳: توزیع احتمال برای محصولات فیشر-تروپیش ۹۰
- شکل ۳-۱۴: توزیع محصولات حاصل از یک فرایند FT با احتمال رشد زنجیره‌ای ۰/۸۵ ۹۱
- شکل ۳-۱۵: توزیع محصولات حاصل از یک فرایند FT با احتمال رشد زنجیره‌ای ۰/۹ ۹۲
- شکل ۳-۱۶: نمایی از انواع راکتور، سمت چپ: راکتور لوله بسته، وسط: راکتور بستر سیال، سمت راست: راکتور دوغابی ۹۴
- شکل ۴-۱: گازانبار با طراحی تلسکوپی ۹۸
- شکل ۴-۲: گازانبار نمونه در آلمان ۹۸
- شکل ۴-۳: نمایی از مخازن کروی شکل جهت ذخیره گاز ۹۹
- شکل ۴-۴: نمونه‌ای از تاسیسات ذخیره‌سازی لوله‌ای گاز ۱۰۰
- شکل ۴-۵: ذخیره‌سازی گاز طبیعی در سازندهای زیرزمینی ۱۰۱
- شکل ۴-۶: ذخیره‌سازی گاز طبیعی در حفره‌های نمکی ۱۰۲
- شکل ۴-۷: نحوه حل کردن سنگ نمک برای ایجاد حفره نمکی در زیرزمین ۱۰۳
- شکل ۴-۸: ذخیره‌سازی گاز در مخزن متخلخل ۱۰۵

- شکل ۴-۹: ذخیره‌سازی گاز طبیعی در سازندهای آبخوان..... ۱۰۶
- شکل ۴-۱۰: شماتیک مخزن گاز CNG اتومبیل..... ۱۱۱
- شکل ۴-۱۱: نمایی از یک کشتی نفت کش در کنار دکل حفاری..... ۱۱۲
- شکل ۴-۱۲: نمایی دیگر از یک کشتی نفت کش..... ۱۱۳
- شکل ۴-۱۳: نمایی از یک مخزن سقف شناور..... ۱۱۴
- شکل ۴-۱۴: واکنش‌ها و اجزاء در LOHC دی بنزیل تولوئن (H0-LOHC)/پرهیدرو دی بنزیل تولوئن (H18-LOHC) با مقدار گرمای آزاد شده یا مصرف شده..... ۱۱۹
- شکل ۴-۱۵: ذخیره‌سازی روباز ذغال سنگ در مجاورت یک نیروگاه برق..... ۱۲۱
- شکل ۴-۱۶: انبار خانگی ذخیره‌سازی ذغال سنگ سخت برای تامین گرما..... ۱۲۱
- شکل ۴-۱۷: ذخیره‌سازی زیست توده، ذخیره‌سازی چوب در فضای باز..... ۱۲۲
- شکل ۴-۱۸: نمونه‌ای از ذخیره‌سازی زیست توده: سیلاژ ذرت در یک سیلوی متحرک (نمای جلو)..... ۱۲۲
- شکل ۴-۱۹: نمونه‌ای از ذخیره‌سازی زیست توده: سیلاژ ذرت در یک سیلوی متحرک (نمای بالا)..... ۱۲۳
- شکل ۴-۲۰: نمونه‌ای از ذخیره‌سازی زیست توده: تراشه‌های چوب در یک سالن..... ۱۲۳
- شکل ۴-۲۱: نمونه‌ای از ذخیره‌سازی زیست توده: بسته‌های کاه در یک انبار..... ۱۲۴
- شکل ۵-۱: شماتیک پیل سوختی و نحوه کارکرد آن..... ۱۲۷
- شکل ۵-۲: واکنش‌ها و مواد با انواع مختلف پیل‌های سوختی..... ۱۲۹
- شکل ۵-۳: نحوه عملکرد توربین گازی..... ۱۳۱
- شکل ۵-۴: نمودار T-s چرخه ژول..... ۱۳۱
- شکل ۵-۵: نحوه عملکرد یک نیروگاه سیکل ترکیبی..... ۱۳۳
- شکل ۵-۶: نحوه عملکرد یک سیستم CHP..... ۱۳۴
- شکل ۵-۷: شماتیک یک بویلر دمای پایین..... ۱۳۵
- شکل ۵-۸: شماتیک یک بویلر متراکم..... ۱۳۵
- شکل ۵-۹: شماتیک یک پمپ حرارتی گازی..... ۱۳۷
- شکل ۵-۱۰: طراحی و عملکرد پمپ حرارتی جذبی..... ۱۳۸
- شکل ۶-۱: ساختار یک سیستم PtG (اتصال سیستم برق و گاز از طریق الکترولیز)..... ۱۴۰
- شکل ۶-۲: مروری بر کاربردهای هیدروژن..... ۱۴۱
- شکل ۶-۳: شماتیک یک سیستم PtG برای استفاده مواد از هیدروژن..... ۱۴۱
- شکل ۶-۴: استفاده انرژی از هیدروژن در زیرساخت‌های فقط هیدروژن..... ۱۴۲

- شکل ۶-۵: نحوه استفاده از هیدروژن در سیستم با زیرساخت‌های موجود از گاز طبیعی..... ۱۴۳
- شکل ۶-۶: شماتیک یک سیستم نوعی از PtG متان ۱۴۴
- شکل ۶-۷: شماتیک یک سیستم PtG متان با استفاده از CO₂ اتمسفری..... ۱۴۵
- شکل ۶-۸: شماتیک یک سیستم PtG متان با استفاده از CO₂ حاصل از تصفیه بیوگاز..... ۱۴۷
- شکل ۶-۹: شماتیک یک سیستم PtG متان که به طور مستقیم با ترکیب CH₄/CO₂ از واحدهای بیوگاز یا تصفیه گاز واکنش می‌دهد..... ۱۴۷
- شکل ۶-۱۰: شماتیک یک سیستم PtG متان که از CO₂ منتشر شده توسط نیروگاه‌های ذغال سنگ استفاده میکند. (مبتنی بر فرآیند احتراق اکسی فیول)..... ۱۴۸
- شکل ۶-۱۱: HTEL برای تولید هیدروژن از بخار، بدون بازیافت حرارت اتلافی ناشی از سنتزها..... ۱۵۰
- شکل ۶-۱۲: HTEL برای تولید هیدرات کربن از بخار و CO₂ با بازیابی گرمای اتلافی حاصل از سنتزهای تبخیر آب (راندمان مشابه تولید هیدروژن خالص است)..... ۱۵۰
- شکل ۶-۱۷: تبدیل آب و CO₂ به هیدروکربن‌های مایع (گازوئیل و نفت سفید) در سیستم C-H-O با استفاده از الکترولیز و فرایند FT..... ۱۵۵
- شکل ۷-۲: شماتیک یک سیستم ذخیره‌سازی PtL با استفاده از فرایند FT برای تولید سوخت‌های مایع برای هواپیما..... ۱۵۶
- شکل ۷-۳: شماتیک یک سیستم ذخیره‌سازی PtL/متانول ۱۵۷
- شکل ۸-۱: پتانسیل انرژی باد در اقیانوس‌ها..... ۱۶۲
- شکل ۸-۲: شماتیک یک سکو نیمه غوطه‌ور..... ۱۶۵
- شکل ۸-۳: شماتیک یک کشتی انرژی با روتور بادبانی..... ۱۶۶

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: مشخصات مهم فیزیکی و شیمیایی هیدروژن.....	۶
جدول ۲-۱: مقادیر مختلف برای تجزیه آب.....	۲۱
جدول ۱-۲: مقایسه فنی انواع روش‌های الکترولیز.....	۴۹
جدول ۲-۲: سطح دما و مراحل توسعه برای سه فرایند الکترولیز رایج.....	۵۷
جدول ۳-۲: لیست گرماگیرهای احتمالی برای گرمای اتلاف شده از تاسیسات الکترولیز.....	۵۷
جدول ۱-۳: مشخصات کلیدی متان.....	۶۲
جدول ۲-۳: منابع CO ₂ استفاده شده برای متاناسیون و سایر سنتزها.....	۶۳
جدول ۳-۳: پارامترهای عملیاتی راکتور متاناسیون CO با استفاده از فرایند TREMP نمونه.....	۶۹
جدول ۴-۳: نرخ تشکیل متان با زنجیره‌های مختلف باکتری.....	۷۵
جدول ۵-۳: مقایسه شرایط عملیاتی فرایندهای مختلف برای تولید سوخت ترکیبی.....	۸۴
جدول ۶-۳: مقایسه کاتالیزورهای مورد استفاده در فرایند FT.....	۹۴
جدول ۱-۴: مشخصات مخزن گاز کروی شکل.....	۹۹
جدول ۲-۴: مشخصات تاسیسات ذخیره‌سازی گاز طبیعی در اردورف سوئیس.....	۱۰۰
جدول ۳-۴: مشخصات فنی حفره زیرزمینی ذخیره‌سازی گاز طبیعی نمونه.....	۱۰۴
جدول ۴-۴: مشخصات فنی مخزن متخلخل نمونه.....	۱۰۶
جدول ۵-۴: مشخصات ذخیره‌سازی گاز طبیعی در یک سازند آبخوان نمونه.....	۱۰۷
جدول ۶-۴: ارزیابی و مقایسه روش‌های مختلف ذخیره‌سازی گاز هیدروژن(++) بسیار خوب یا بسیار مناسب، + خوب یا مناسب، +/- رضایت‌بخش، - نامطلوب و - بد یا نامناسب).....	۱۰۹
جدول ۷-۴: مقایسه LPG و CNG.....	۱۱۰
جدول ۸-۴: اجزای تشکیل دهنده نفت خام.....	۱۱۲
جدول ۹-۴: مقایسه مشخصات اتانول و بنزین.....	۱۱۵
جدول ۱۰-۴: مقایسه مشخصات بیودیزل و گازوئیل.....	۱۱۵
جدول ۱۱-۴: مقایسه مشخصات متانول و بنزین.....	۱۱۶
جدول ۱۲-۴: مقایسه مشخصات DME و گازوئیل.....	۱۱۷
جدول ۱-۵: انواع پیل سوختی به همراه عوامل کاهش، اکسایش، الکترولیت و محدوده دمایی.....	۱۲۸
جدول ۱-۶: زنجیره‌های راندمان برای سیستم‌های مختلف ذخیره‌سازی PtG.....	۱۵۱

مقدمه

فناوری‌های الکتریکی ذخیره‌سازی انرژی بسیار کارآمد هستند، هر چند بسیار گران می‌باشند و ظرفیت کمتری در مقایسه با سایر فناوری‌های ذخیره‌سازی دارند. ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی هزینه‌های کمتر و ظرفیت‌های بالاتری دارد. این نکات در خصوص ذخیره‌سازهای انرژی شیمیایی نیز مصداق دارد. باتری‌ها از نظر ظرفیت و ذخیره‌سازی بلندمدت دارای محدودیت‌های زیادی هستند. این در حالی است که در ذخیره‌سازهای شیمیایی این محدودیت‌ها وجود ندارد. ذخیره‌سازهای انرژی شیمیایی ممکن است به میزان قابل توجهی تلفات داشته باشند، اما در حال حاضر و در ترکیب با زیرساخت‌های موجود گاز و سوخت‌های مایع، تنها گزینه مناسب برای ذخیره‌سازی طولانی‌مدت انرژی‌های تجدیدپذیر بشمار می‌روند.

امروزه ذخیره‌سازی انرژی شیمیایی به عنوان عامل پشتیبان در تأمین انرژی به کار می‌رود. حامل‌های انرژی جامد (چوب و ذغال سنگ)، مایع (نفت خام) و گاز (گاز طبیعی) با استفاده از فناوری‌های مختلف ذخیره می‌شوند. ذخیره‌سازی انرژی شیمیایی از اهمیت زیادی برخوردار خواهد بود علی‌الخصوص اگر به عنوان ذخیره‌سازی طولانی مدت برای بخش برق و یا به صورت مواد قابل احتراق و سوخت برای بخش‌های حمل و نقل و گرما مورد استفاده قرار گیرد.

نظر به آنچه گفته شد تلاش جهت ساخت انواع سیستم‌های ذخیره‌ساز شیمیایی و تجاری نمودن آنها با مشخصات و عملکرد بهتر با تمرکز ویژه‌ای دنبال می‌شود. با فراگیر شدن استفاده از سیستم‌های فوق و حصول پیشرفت‌های لازم، این تجهیزات در ایران نیز به زودی در مقیاس گسترده مورد استفاده قرار خواهند گرفت. در کنار پژوهش‌ها و فعالیت‌های تحقیقاتی همه‌جانبه، بدیهی است یکی از اقدامات مورد نیاز برای آماده‌سازی شرایط لازم جهت استفاده بهینه و گسترده از ذخیره‌سازهای مذکور، تدوین راهنمای فنی طراحی، ساخت و بکارگیری این سیستم‌هاست. با عنایت به این مسئله تهیه و تدوین راهنمای ذخیره‌سازهای شیمیایی مد نظر قرار گرفته و به آن پرداخته شده است. ضابطه پیش‌رو به مباحث مذکور در قالب هشت فصل می‌پردازد. در این ضابطه نه تنها در مورد فناوری‌های رایج ذخیره‌سازی انرژی شیمیایی بحث شده است، بلکه در مورد ذخیره‌سازی انرژی‌های تجدیدپذیر به صورت حامل‌های انرژی گازی (نیرو به گاز، PtG) و مایع (نیرو به مایع، PtL)، حامل‌های انرژی برای بخش‌های برق، گرما و صنایع شیمیایی نیز توضیحات مفصلی داده شده است و ابعاد و ساختار آنها نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل ۱

اصول کلی عملکرد ذخیره‌سازهای

شیمیایی

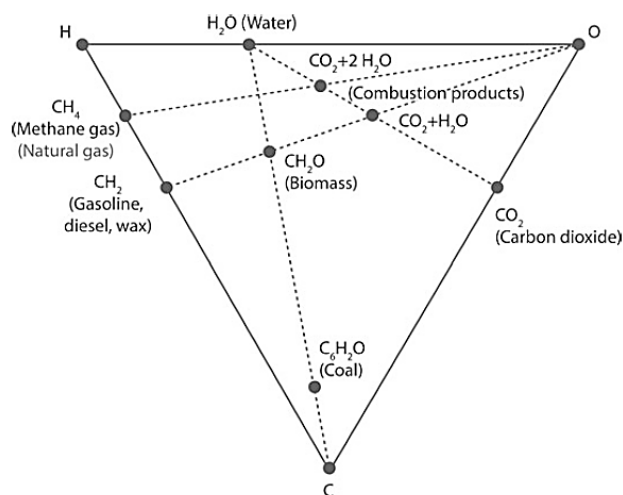
مقدمه

در این فصل به بررسی اصول کلی عملکرد ذخیره‌سازهای شیمیایی پرداخته خواهد شد. مباحث این فصل شامل بررسی سیستم C-H-O به عنوان یک سیستم پایه در ذخیره‌سازی انرژی، هیدروژن به عنوان منبع انرژی، تولید هیدروژن، ترمودینامیک تجزیه آب و رسانایی الکترولیت می‌باشد.

۱-۱- سیستم C-H-O به عنوان یک سیستم پایه در ذخیره‌سازی انرژی

کربن (C)، هیدروژن (H) و اکسیژن (O) سه عنصر مهم در صنعت انرژی شیمیایی و همچنین ذخیره‌سازی شیمیایی هستند. شکل ۱-۱ ساختار شیمیایی ترکیبات آلی و همچنین محصولات ناشی از احتراق آنها را نشان می‌دهد. خطوط اتصال بین اکسیژن، هیدروژن و کربن با توجه به نسبت ترکیب مواد در تشکیل محصول نهایی قسمت‌بندی شده‌اند. از شکل ۱-۱ نکات ذیل قابل استخراج است [۱]:

- H_2O و CO_2 به عنوان محصولات ناشی از احتراق شناخته می‌شوند.
- CH_2O به عنوان نماینده زیست توده^۱ (قند: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) و محصولات کم آب^۲ آن است.
- هیدروکربن‌های مایع و گازی، نظیر متان، گازهای مایع، بنزین، نفت سفید دیزل و غیره به ترتیب افزایش طول زنجیره خود، بین CH_4 و CH_2 قرار دارند (که نشان دهنده یک زنجیره هیدروکربنی بی‌نهایت طولانی است).
- محتوای انرژی و در نتیجه ظرفیت ذخیره‌سازی یک ماده با همجواری آن با محور HC هیدروکربن‌ها افزایش می‌یابد و با افزایش سرعت اکسیداسیون و مجاورت با اکسیژن کاهش می‌یابد.



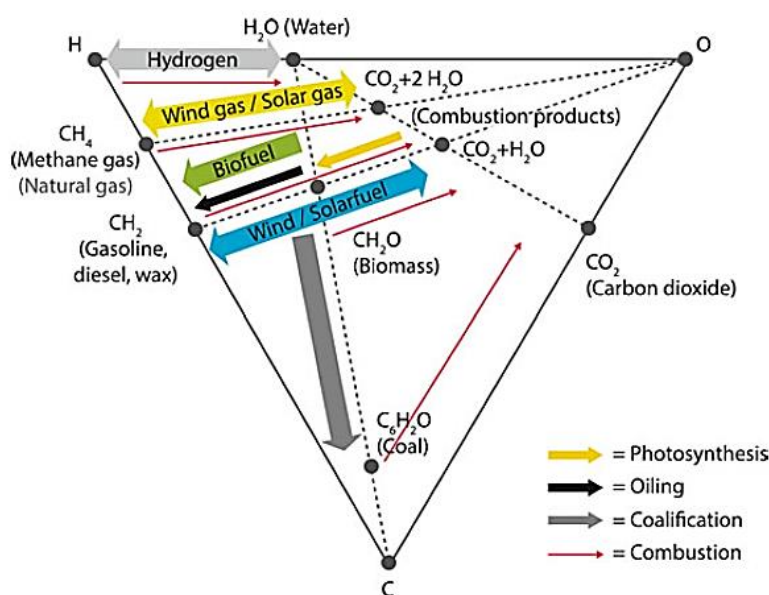
شکل ۱-۱: ساختار و واکنش‌های سیستم‌های فسیلی با بهره‌گیری از عناصر کربن، هیدروژن و اکسیژن

^۱ Biomass

^۲ Dehydration

۱-۱-۱- حرکت یک‌طرفه صنعت انرژی فسیلی و استفاده از زیست توده

حرکت اصلی در بهره‌گیری از منابع فسیلی و زیست توده، حرکتی است که در شکل ۱-۱ از چپ به راست با احتراق ترکیبات شیمیایی ذخیره شده انجام می‌شود. شکل ۲-۱ مهمترین همبستگی‌ها در صنعت انرژی شیمیایی را نشان می‌دهد. فرآیندهای صنعت انرژی فسیلی با احتراق هیدروکربن‌ها و زغال سنگ مشخص می‌شوند. به عنوان مثال می‌توان از اکسیداسیون آنها و انتقال آنها به محصولات احتراق نام برد. کاهش ذخایر زیست توده جهانی، عمدتاً به صورت جنگل‌زدایی ناپایدار جنگل‌ها و همچنین بهره‌برداری از زغال سنگ نارس^۱، از همین اصل پیروی می‌کند و در نتیجه باعث افزایش مقدار CO_2 در جو می‌شود [۱-۳].



شکل ۲-۱: فتوسنتز طبیعی و محدودیت آن با استفاده از الکترولیز و سنتز آب برای ذخیره انرژی و بسته شدن چرخه کربن

۲-۱-۱- فتوسنتز طبیعی و مصنوعی برای بستن چرخه کربن

تنها اقدام طبیعی یا جایگزین طبیعی برای صنعت انرژی فسیلی، فتوسنتز است. با انرژی خورشیدی، زیست توده تولید می‌شود و بنابراین انرژی حاصله نقطه شروع حامل‌های انرژی فسیلی است که به دور از محصولات احتراق است. با این حال، حجم آن برای تأمین تقاضای حامل‌های انرژی که بشریت مورد استفاده قرار می‌دهد، بسیار اندک است. این گلوگاه دلیلی است که نشان می‌دهد هیدروکربن‌های بیوژنیک و زغال سنگ بیوژنیک حاصل از کربناسیون هیدروترمال (فلش خاکستری تیره در شکل ۲-۱ که به آن بیوچار^۲ یا ماده زیستی نیم‌سوز نیز گفته می‌شود) نمی‌توانند راه‌حلی برای تأمین تقاضا به شکل حامل‌های انرژی شیمیایی باشند [۱۴].

^۱ Peat

^۲ Biochar

برای غلبه بر این گلوگاه، مفهوم اقتصاد هیدروژن (فلش خاکستری روشن در شکل ۱-۲) مطرح شده است. این مهمترین توانایی است که به تولید حامل‌های انرژی شیمیایی توسط الکترولیز و مستقل از فتوسنتز، اشاره دارد. این امر امکان تبدیل مسیر یک طرفه احتراق به چرخه بسته و بدون فرآیندهای بیوژنیک را فراهم کرده است.

از آنجایی که به علت مشکلات ناشی از ذخیره‌سازی و حمل و نقل، امکان تطبیق همه کاربردهایی که مربوط به هیدروکربن‌ها است، وجود ندارد، اخیراً مفاهیمی برای هیدروکربن‌های مصنوعی پدید آمده است (فلش زرد و فلش آبی در شکل ۱-۲) [۱۴].

از ظرفیت‌های ذخیره‌سازی موجود گاز و نیروگاه‌های گازی می‌توان به وسیله PtG استفاده کرد و این امر موجب ایجاد ذخیره‌سازی طولانی مدت کافی می‌شود که امروزه برای شبکه برق بسیار مورد نیاز است. همچنین از این موضوع می‌توان برای تامین تقاضای انرژی در بخش گرما نیز استفاده کرد. حمل و نقل هوایی و زمینی به میزان چگالی بالای انرژی هیدروکربن‌های مایع بستگی دارد. این میزان چگالی انرژی اولاً به میزان کالری ساختار مولکولی و ثانیاً به حالت جامد و یا مایع بودن هیدروکربن‌ها بستگی دارد [۱۴].

۱-۳-۱- انرژی بادی، انرژی آبی، انرژی خورشیدی و زمین گرمایی به عنوان تنها گزینه‌های انرژی

به منظور بستن چرخه کربن، ضروری است که انرژی مورد نیاز برای فتوسنتز توسط حامل‌های انرژی عاری از کربن مانند انرژی باد، انرژی خورشیدی، انرژی آبی یا زمین گرمایی تأمین شود. سایر گزینه‌های دیگر که شامل استفاده از حامل‌های انرژی کربنی مانند انرژی فسیلی یا زیست توده هستند، چرخه را نمی‌بندند زیرا تلفات در فرآیندها منجر به انتشار بیشتر CO₂ می‌شود. انرژی هسته‌ای، با انتشار پایین CO₂، مورد توجه قرار نمی‌گیرد زیرا باعث ایجاد پسماندهای هسته‌ای می‌گردد و مشکلات ایمنی آن هنوز به طور کامل حل نشده است. از دیدگاه امروز، تبدیل منابع انرژی تجدیدپذیر و بدون کربن، ارزانترین گزینه برای بسته شدن چرخه کربن است. در این میان، الکترولیز آب به عنوان مولفه مهم فنی باید مورد توجه قرار گیرد [۵-۲].

۱-۲-۲- هیدروژن به عنوان منبع انرژی

۱-۲-۱- کشف هیدروژن

هیدروژن برای اولین بار در سال ۱۷۶۶ توسط هنری کاوندیش^۱، پزشک و شیمی‌دان انگلیسی، هنگام تحقیق در مورد فلزات و اسیدها کشف شد. در سال ۱۷۸۷، آنتوان لاوازیه^۲ شیمی‌دان فرانسوی در طی تحقیقات خود اکسی هیدروژن^۳ را

^۱ Henry Cavendish

^۲ Antoine De Lavoisier

^۳ Oxyhydrogen

کشف کرد. در آزمایش‌های بعدی او اکسی هیدروژن را به آب تبدیل کرد که از نظر او دلیل اصلی نامگذاری "هیدروژن" بود. نام و نماد هیدروژن H است که بر اساس کلمه لاتین "هیدروژنیوم"^۱ ("تولید کننده آب") یا اصطلاح یونانی باستان "hydor" "gignomai" ("ایجاد آب") است [۱۲].

هیدروژن سبک‌ترین گاز است و به عنوان اولین عنصر جدول تناوبی نیز شناخته می‌شود. هیدروژن بی‌رنگ و بو است و به دلیل واکنش‌پذیری زیاد و در نتیجه ایجاد پیوندهای شیمیایی بسیار، به ندرت به صورت خالص در طبیعت یافت می‌شود. هیدروژن تقریباً بخشی از تمام ترکیبات آلی در طبیعت و بخشی از ترکیبات شیمیایی مانند هیدروکربن‌ها است. حدود ۵۰ درصد پوسته زمین از هیدروژن تشکیل شده که این مساله، آن را به رایج‌ترین عنصر روی کره زمین تبدیل کرده است [۱۲].

۱-۲-۲- ویژگی‌های هیدروژن

هیدروژن بسیار اشتعال‌پذیر بوده و دامنه اشتعال بسیار وسیعی از ۴-۷۷٪ در دمای اشتعال 560°C دارد، این بدان معنی است که از نظر ایمنی بدون مشکل نخواهد بود. چگالی انرژی گرانشی^۲ هیدروژن 33 kWh/kg است که سبب می‌گردد هیدروژن گازی بالاترین چگالی انرژی گرانشی تحت شرایط استاندارد را داشته باشد. اما چگالی انرژی حجمی^۳ هیدروژن 3 kWh/m^3 است که تنها یک سوم چگالی انرژی حجمی گاز طبیعی است. این مسئله موجب می‌گردد که هیدروژن در انتهای لیست حامل‌های انرژی شیمیایی قرار گیرد. مشخصات مهم هیدروژن در جدول ۱-۱ آورده شده است [۱۲].

جدول ۱-۱: مشخصات مهم فیزیکی و شیمیایی هیدروژن

چگالی گاز	0.0899 kg/m^3
جرم مولی	2.0158 kg/mol
نقطه بحرانی	$\rho=0.03012 \text{ kg/L}$, $P=13.5 \text{ bar}$, $T=33.19 \text{ K}$
نقطه سه گانه ^۴	$P=0.072 \text{ bar}$, $T=13.956 \text{ K}$
نقطه جوش در فشار 1 bar	$\rho=0.07079 \text{ kg/L}$, $T=20.39 \text{ K}$
ظرفیت حرارتی ویژه (C_p) در دمای 25°C و فشار 1 bar	$14.3 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
رسانایی گرمایی (λ) در دمای 25°C و فشار 1 bar	$0.1861 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
هزینه تولید هیدروژن فسیلی	۱/۳۴ یورو به ازای هر کیلوگرم (در سال ۲۰۱۴)

^۱ Hydrogenium

^۲ Gravimetric Energy Density

^۳ Volumetric Energy Density

^۴ Triple Point

هزینه تولید هیدروژن تجدیدپذیر	۱۰-۸ یورو به ازای هر کیلوگرم (در سال ۲۰۱۴)
-------------------------------	--

۱-۲-۳- مزایا و معایب هیدروژن به عنوان منبع انرژی

هیدروژن به عنوان منبع انرژی دارای مزایا و معایب گوناگونی است. عمده مزایا و معایب این منبع انرژی عبارتند از [۵-۶].

مزایا:

- منبع بی‌پایان از آنجایی که رایج‌ترین عنصر روی زمین است.
- تولید پایدار از برق تجدیدپذیر، انرژی خورشیدی- حرارتی و زیست توده.
- احتراق پاک که تنها آب تولید می‌کند.
- بیشترین چگالی انرژی گرانشی در بین همه گازها.
- عملاً در آب حل نمی‌شود.
- قابل استفاده در تمام حوزه‌ها از جمله برق، گرمایش و حمل و نقل.
- به علت انعطاف بالای هیدروژن در تبدیل به سایر منابع انرژی، محدودیت‌های فنی و اقتصادی برای آن وجود ندارد.

معایب:

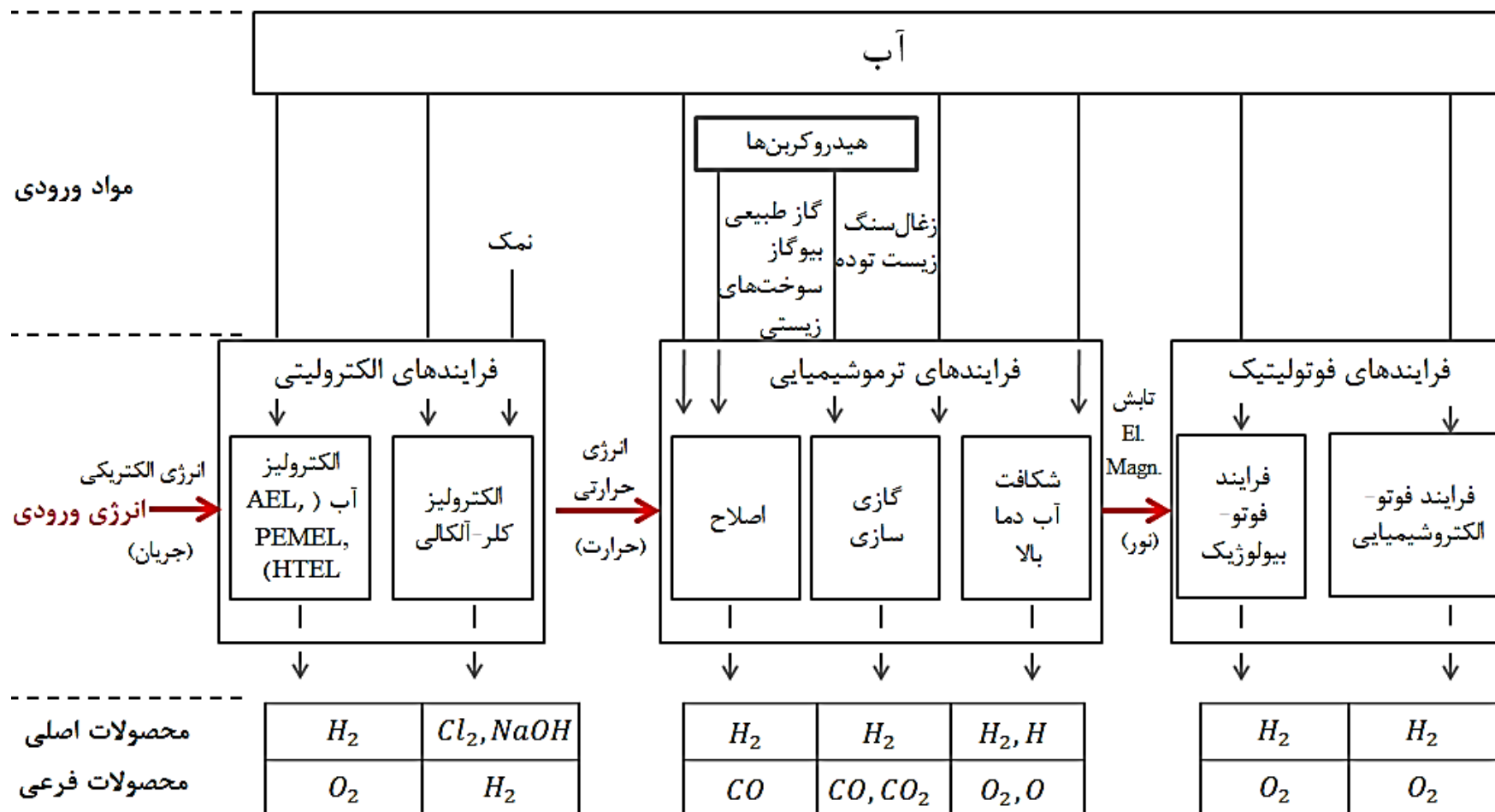
- از آنجایی که هیدروژن یک اتم بسیار کوچک است، به راحتی می‌تواند پراکنده شود و ممکن است باعث شکننده شدن لوله‌ها و مخازن گردد.
- به دلیل دامنه اشتعال بالا، بسیار قابل احتراق است.
- به علت سرعت بالای احتراق، به سختی می‌تواند در نیروگاه‌های گازی مورد استفاده قرار گیرد.
- چگالی انرژی در هیدروژن بیشتر از باتری‌ها و یا سیستم تلمبه ذخیره‌ای است، اما کمتر از هیدروکربن‌ها است.
- از آنجایی که هیدروژن به طور انحصاری در ترکیبات یافت می‌شود و نمی‌توان مانند سایر مواد اولیه به راحتی آن را استخراج کرد، تولید آن نیاز به انرژی زیادی دارد.

امروزه هیدروژن در درجه اول به عنوان یک ماده در صنایع شیمیایی و به عنوان منبع انرژی (اما فقط به میزان بسیار محدود) و یا سوخت در بخش هوا فضا مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیدروژن پتانسیل بالایی برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی دارد. اما از آنجایی که هیدروژن در حال حاضر تقریباً بطور انحصاری و با استفاده از هیدروکربن‌های فسیلی تولید می‌شود، جایگزینی سوخت‌های معمولی با هیدروژن تا زمانی که هیدروژن تجدید نشود معنی چندانی ندارد [۵-۶].

۱-۳- تولید هیدروژن

چگالی بالای انرژی در هیدروژن، بزرگترین مزیت آن در مقایسه با سایر فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی است. اما این مسئله نیز وجود دارد که میزان قابل توجهی انرژی برای تولید هیدروژن از آب یا مواد دیگر مورد نیاز است [۴-۱]. هیدروژن را می‌توان به روش‌های مختلفی تولید کرد (شکل (۳)). علاوه بر الکترولیز آب، فرآیندهای حرارتی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرآیندهای فوتولیتیک^۱ هنوز در مراحل اولیه تحقیق هستند. انرژی الکتریکی، حرارتی و شیمیایی و همچنین تابش الکترومغناطیسی (انرژی نوری از فوتونها) می‌توانند به عنوان منابع انرژی مورد استفاده قرار گیرند [۴]. اگرچه منابع انرژی فسیلی بر تولید هیدروژن تمرکز دارند، اما استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر می‌تواند تولید هیدروژن را از نظر مخاطرات آب و هوایی بی‌اثر کند. شکل ۱-۳۲ روش‌های اصلی تولید هیدروژن را نشان می‌دهد.

^۱ Photolytic



شکل ۱-۳: روش‌های متفاوت جهت تولید هیدروژن

۱-۳-۱- تولید و مصرف جهانی هیدروژن

در مقیاس صنعتی، در حال حاضر هیدروژن عمدتاً با استفاده از اصلاح کننده‌های بخار تولید می‌شود. در این فرآیند هیدروکربن‌ها با درصد هیدروژن بالا مانند متان یا متانول اصلاح می‌شوند.

سالانه حدود ۲۰ میلیارد متر مکعب هیدروژن در آلمان تولید می‌شود. در سراسر جهان، حدود ۵۰۰ میلیارد متر مکعب یا حدود ۵۰ میلیون تن تولید می‌شود که این مقدار تقریباً ۲٪ از مصرف انرژی در جهان را پوشش می‌دهد. در سراسر جهان، هیدروژن تقریباً به طور انحصاری از هیدروکربن‌های فسیلی تولید می‌شود. تفکیک نحوه تولید به صورت ذیل می‌باشد [۱-۲]:

- گاز طبیعی (۴۸٪)

- هیدروکربن مایع (۳۰٪)

- ذغال سنگ (۱۸٪)

- الکترولیز آب (۴٪)

محاسبه مقدار مصرف هیدروژن در سراسر جهان دشوار است. این بدان علت است که مقادیر زیادی از هیدروژن در صنایع شیمیایی تولید و در همانجا مصرف می‌شود و در نتیجه در آمار قرار نمی‌گیرد. هیدروژن اغلب مستقیماً به عنوان یک جز در گاز سنتز^۱ مورد استفاده مجدد قرار می‌گیرد. در سراسر جهان، از گاز سنتز در موارد زیر استفاده می‌شود [۱-۲]:

- ۵۱٪ برای تولید آمونیاک

- ۳۵٪ پالایشگاه‌های نفت خام برای فرآیندهای هیدروژناسیون

- ۱۴٪ برای تولید متانول

هیدروژن به طور متداول و در درجه اول با اصلاح گاز طبیعی تولید می‌شود. این بدین دلیل است که هزینه‌های تولید با این فرآیند پایین‌ترین میزان است (یک یورو به ازای هر کیلوگرم). در مقایسه، هزینه تولید هیدروژن از انرژی‌های تجدیدپذیر در حال حاضر ۶ تا ۱۰ یورو به ازای هر کیلوگرم است. شایان ذکر است هزینه‌های خارجی ناشی از انتشار CO₂ فسیلی، عامل کلیدی در دوام اقتصادی هیدروژن تجدیدپذیر بشمار می‌رود [۱].

^۱ Synthesis Gas

۱-۳-۲- فرایندهای الکترولیتی

۱-۳-۲-۱- الکترولیز آب

تجزیه آب الکترولیتی، بیش از ۲۰۰ سال پیش کشف شده است و یک فن آوری جدید نیست. اما در زمینه ذخیره انرژی (استفاده از PtG^۱ و PtL^۲) یک فرایند اصلی در ذخیره‌سازی انرژی شیمیایی شده است [۶]. کشف باتری ولتایی^۳ در سال ۱۷۹۹ - اساساً اولین منبع برق قابل اطمینان و مداوم - منجر به اولین آزمایش‌های الکترولیز شد. در فرایند الکترولیز از جریان‌های الکتریکی برای ایجاد واکنش‌های اکسایش و کاهش استفاده می‌شود. این واکنش‌ها در سال ۱۸۰۰ توسط دانشمند یوهان ویلهلم ریتز^۴ (۱۸۱۰-۱۷۱۰) در آلمان و در همان زمان توسط ویلیام نیکلسون^۵، آنتونی کارلایزل^۶ و ویلیام کروئیکسانک^۷ در انگلیس کشف شد [۶]. ریتز نشان داد که در اثر تجزیه آب، هیدروژن گالوانیک و اکسیژن بدون بو تولید می‌گردد. استاد سابق ریتز، یوهان هاینریش وویگت^۸، مخلوط گاز تولید شده توسط الکترولیز را "هوای حیاتی" یا هوای قابل اشتعالی توصیف کرد که در صورت احتراق، گرما، نور و آب آزاد می‌کند. وویگت فرض کرد که "عنصر گرم کننده و درخشان" در گازها یا نیروهایی است که آنها آزاد می‌کنند. این فرضیه منطقی مبتنی بر مشاهده‌ای بود که واکنش‌های اکسی هیدروژن مانند خورشید، انرژی گرما و تابش آزاد می‌کنند. معکوس کردن واکنش‌های اکسی هیدروژن توسط الکترولیز آب با استفاده از انرژی خورشیدی، فرآیندی است که از طبیعت الهام گرفته شده است. این آزمایشات نخستین در سال ۱۸۰۰ منجر به کشف سه فرایند اصلی الکترولیز آب شد که امروزه نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶ و ۱]:

- الکترولیز قلیایی (AEL^۹)

- الکترولیز غشایی یا الکترولیز اسیدی (PEMEL^{۱۰})

- الکترولیز در دمای بالا (HTEL^{۱۱})

^۱ Power-to-Gas

^۲ Power-to-Liquid

^۳ Voltaic Pile

^۴ Johann Wilhelm Ritter

^۵ William Nicholson

^۶ Anthony Carlisle

^۷ William Cruickshank

^۸ Johann Heinrich Voigt

^۹ Alkaline Electrolysis

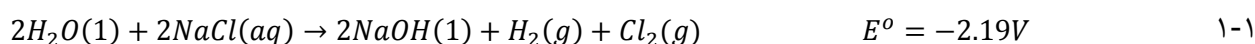
^{۱۰} Proton Exchange Membrane Electrolysis

^{۱۱} High-Temperature Electrolysis

۱-۳-۲- تولید هیدروژن به عنوان یک محصول جانبی از الکترولیز کلر-قلیایی

کلر یک ماده شیمیایی بسیار رایج است که توسط الکترولیز کلر-قلیایی و با استفاده از برق و آب نمک تولید می‌شود. اگر نمک (کلرید سدیم) در آب سیستم الکترولیز حل شود، علاوه بر کلر، هیدروژن نیز تولید می‌شود. الکترولیز کلرید سدیم، گاز کلر قابل احتراق تولید می‌کند. همانند الکترولیز آب، این بدان معنی است که محصولات باید در لحظه تولید جدا شوند. در نتیجه در یک سلول الکترولیز کلر-قلیایی بخش آند و بخش کاتد از یکدیگر جدا شده‌اند. سلول‌ها به صورت سری در محفظه سلول به یکدیگر متصل می‌شوند، و به صورت موازی با محلول نمک قرار می‌گیرند. آنها مقادیر زیادی برق مصرف می‌کنند که غالباً باید از طریق خطوط ولتاژ بالا و اختصاصی تغذیه شوند (به عنوان مثال ۲۲۰ کیلوولت). تاکنون سه فرآیند برای الکترولیز کلر-قلیایی توسعه یافته است. در ابتدا فرآیند دیافراگمی^۱ توسعه یافت، اما در ادامه با فرآیند ملغمه^۲ جایگزین شد زیرا فرآیند دیافراگم نیاز به تمیز کردن گسترده داشت. فرآیند ملغمه با جیوه کار می‌کند و در نتیجه باعث آلودگی‌های سمی در هوا و آب می‌شود. بدلیل انتشار مواد سمی ناشی از فرایند ملغمه، از سال ۱۹۷۰، مواد جدیدی تولید شدند که استفاده از آنها منجر به ایجاد فرآیند غشایی^۳ شد. شکل ۱-۴ تاسیسات الکترولیز کلر-قلیایی نمونه^۴ را نشان می‌دهد[۱].

در فرآیند غشایی، ۳۱٪ نمک با استفاده از غشای مبدل کاتیونی از آب جدا می‌شود. غشا در یون‌های سدیم نفوذپذیر است، اما در یون‌های کلرید و یون‌های هیدروکسید نفوذ ندارد. با اعمال جریان، گاز کلر در آند و گاز هیدروژن در کاتد تولید می‌شود. سپس گازها به طور جداگانه جمع‌آوری می‌شوند. یون‌های هیدروکسید باقیمانده با یون‌های سدیم ترکیب شده و سدیم هیدروکسید تولید می‌کنند که به عنوان محصول جانبی استفاده می‌شود (رابطه (۱-۱)) [۱-۳]:



در سراسر جهان، سالیانه ۴۵ میلیون تن کلر تولید می‌شود. بنابراین مقدار زیادی هیدروژن نیز به عنوان محصول جانبی تولید می‌شود (حدود ۱۴ میلیارد متر مکعب یا در واقع ۳٪ از تولید جهانی هیدروژن).

^۱ Diaphragm Process

^۲ Amalgam Process

^۳ Membrane Process

^۴ شرکت ThyssenKrupp Electrolysis GmbH



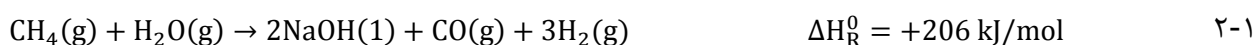
شکل ۱-۴: تاسیسات الکترولیز کلر-قلیایی نمونه با ظرفیت تولید سالیانه ۲۳۷ هزار تن سدیم هیدروکسید و ۲۱۰ هزار تن کلر

۱-۳-۳- فرایندهای ترموشیمیایی

۱-۳-۳-۱- تولید هیدروژن از گاز طبیعی یا بیومتان با استفاده از اصلاح بخار

متداول ترین فرآیند تولید هیدروژن در سراسر دنیا، فرایند اصلاح بخار است که در آن از گاز طبیعی یا اجزای نفت خام با نقطه جوش کم (نفتا)^۱ استفاده می‌شود. در این فرآیند همچنین می‌توان از زیست توده نیز استفاده کرد. در واقع تخمیر زیست توده مانند ذرت، علف یا کود منجر به ایجاد بیوگاز متشکل از گاز متان و CO₂ می‌شود. با استفاده از اصلاح بخار می‌توان هیدروژن را از گاز متان تولید کرد.

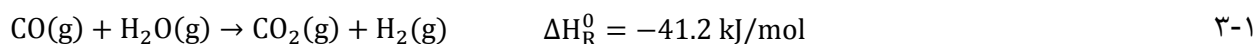
مونوکسیدکربن و هیدروژن از گاز طبیعی و بخار آب در یک کوره لوله‌ای تولید می‌شود (رابطه (۱-۲)). راکتور حاوی کاتالیزور نیکل است. برای جلوگیری از غیرفعال شدن کاتالیزور، ابتدا گاز طبیعی گوگردزایی می‌شود. واکنش کاتالیزوری بسیار گرمازا است و در دمای ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد و در فشار ۲۰ تا ۴۰ بار رخ می‌دهد [۱-۳].



در مرحله دیگر، مونوکسیدکربن می‌تواند با واکنش با بخار آب و کاتالیزور کبالت اکسید یا آهن اکسید در دمای ۲۵۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد به دی اکسید کربن تبدیل شود. دی اکسید کربن می‌تواند به هیدروژن بیشتری تبدیل شود و

^۱ Naphtha

این واکنش همسان، گرمازا است (رابطه (۳-۱)). راکتور برای اطمینان از تعادل مناسب سینتیک طراحی و ساخته شده است. دی اکسید کربن از مخلوط گاز حاصل، تحت فشار با آب سرد شسته می‌شود [۱-۳].



شکل ۱-۵ یک اصلاح کننده بخار نمونه^۱ را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۵: نمونه‌ای از اصلاح کننده بخار

۱-۳-۳-۲- تولید از ذغال سنگ یا زیست توده جامد با استفاده از گازدهی و پیرولیز^۲ (تجزیه در اثر حرارت)

با استفاده از پیرولیز (سوختن و گاززدایی) در مجرای عایق از هوا، هیدروکربن را می‌توان به وسیله حرارت به کُک (کربن خالص)، روغن پیرولیز و گاز غنی از هیدروژن تجزیه کرد. پیرولیز نیز بخشی از فرآیند گازدهی است اما اکسیژن یا هوا در یک نقطه از فرآیند (اکسیداسیون جزئی) تأمین می‌شود. این مسئله اجازه می‌دهد تا گرمای مورد نیاز برای تجزیه هیدروکربن‌ها توسط خود احتراقی تولید شود. چهار مرحله در گازدهی وجود دارد [۱-۲]:

۱- خشک کردن هیدروکربن‌ها در دمای حدود ۲۰۰ درجه سانتیگراد

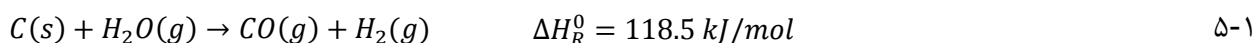
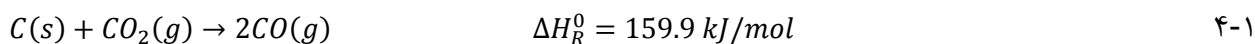
۲- پیرولیز در دمای ۲۰۰ الی ۵۰۰ درجه سانتیگراد.

۳- اکسایش: در هنگام احتراق جزئی، دما تا ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد و قسمت‌هایی از هیدروکربن‌ها به اجزای گاز سبک تجزیه می‌شوند (CO, H₂, H₂O, CO₂ و CH₄).

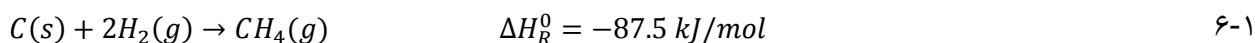
^۱ شرکت ThyssenKrupp Industrial Solutions AG

^۲ Pyrolysis

۴- کاهش: اکثر اجزای گاز مصنوعی با کاهش CO و H₂O تولید می‌شوند (واکنش Boudouard در رابطه (۴-۱) و واکنش همسان آب و گاز در رابطه (۳-۱)):



علاوه بر این، واکنش تغییر ناهمگن آب و گاز (رابطه (۳-۱)) و واکنش متان (رابطه (۶-۱)) در حین گازدهی رخ می‌دهد. در این آخرین واکنش، کربن و هیدروژن به متان تبدیل می‌شوند. افزایش فشار منجر به تولید بیشتر متان می‌شود [۱]:



بسته به نوع راکتور (راکتور با بستر ثابت و یا راکتور با بستر سیال)، گازدهی در دمای بین ۸۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد و در فشارهای ۱ تا ۸۰ بار اتفاق می‌افتد. نرخ تبدیل گاز بین ۷۵ تا ۸۰ درصد است [۱].

گاز خام حاصله با تصفیه به گاز مصنوعی^۱ تبدیل می‌شود. با استفاده از فرایند آماده‌سازی گاز (واکنش تغییر آب و گاز برای افزایش مقدار هیدروژن و جداسازی CO₂ با استفاده از جذب یا شستشو)، تولید هیدروژن به پایان می‌رسد. با استفاده از روش پیرولیز، می‌توان ذغال سنگ سخت یا ذغال سنگ لیگنیت^۲ (ذغال سنگ قهوه‌ای) را به هیدروژن فسیلی تبدیل کرد. مشهورترین نمونه در آلمان "گاز شهری" است که با استفاده از بخار آب و هوا به عنوان عوامل گازدهی تولید می‌شود. گاز شهری مخلوط سمی از کربن مونوکسید و هیدروژن است. این گاز سال‌ها به عنوان سوخت در روشنایی خیابان‌ها، گرمایش ساختمان‌ها و اجاق‌ها استفاده می‌شد [۲-۴].

به طور مشابه، هیدروژن می‌تواند با گازدهی زیست توده نیز تولید شود. در اینجا زیست توده به صورت مکانیکی خرد می‌شود (به عنوان مثال خرده چوب)، در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد خشک می‌شود، سپس به گاز تبدیل می‌شود، تمیز می‌شود و در ادامه از آن جهت تولید هیدروژن در یک راکتور استفاده می‌شود. همچنین هیدروژن می‌تواند به وسیله پیرولیز کردن زیست توده نیز تولید شود. زیست توده چوبی پس از خشک شدن و خرد شدن، در دمای ۴۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد و در فشار حدود ۳۵ بار، در یک محفظه در بسته با گاز کُک و حرارت تجزیه می‌شود. سپس کُک مجدداً به گاز CO تبدیل می‌شود و در نتیجه می‌توان گاز مصنوعی را به صورت هیدروژن تهیه کرد [۱-۳].

^۱ Synthetic Gas

^۲ Lignite

علاوه بر محدودیت‌های فنی و اقتصادی، برخلاف الکترولیز آب، فرآیند تولید هیدروژن از زیست توده به در دسترس بودن و پتانسیل پایدار زیست توده نیز بستگی دارد.

۱-۳-۳- تولید هیدروژن با استفاده از تجزیه ترموشیمیایی آب به وسیله انرژی خورشیدی متمرکز

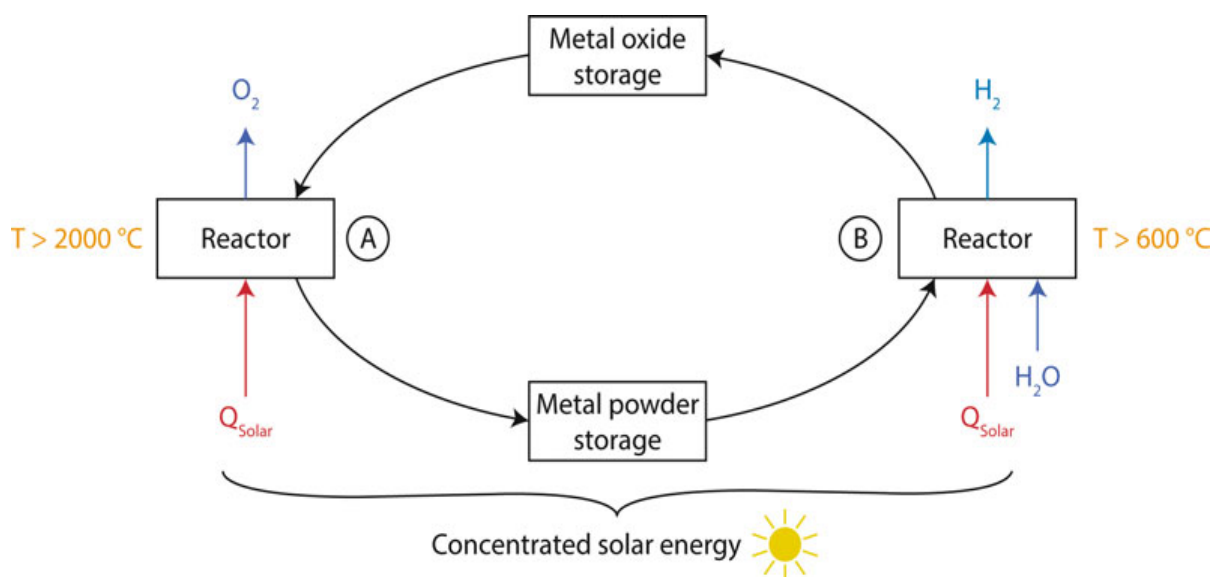
از انرژی گرمایی خورشیدی متمرکز به شکل گرمای دما بالا می‌توان به روش‌های مختلفی برای تولید هیدروژن استفاده کرد. اگر هیچ ارتباطی با شبکه برق در دسترس نباشد یا اتصال به شبکه گران و پرهزینه باشد، استفاده از برق نیروگاه‌های انرژی خورشیدی-حرارتی برای الکترولیز آب یک گزینه مناسب است.

از آنجایی که گرما با کالری بالا محرک فرآیندهای چرخه ترموشیمیایی است، می‌توان از آن برای تجزیه ترموشیمیایی آب استفاده کرد. در دمای بسیار بالا ۳۳۰۰ درجه کلوین، بخار آب و هیدروژن در غلظت‌های مشابه و در تعادل با یکدیگر تشکیل می‌شوند. این بدان معنی است که در این دماها، فقط با استفاده از گرما می‌توان آب را به هیدروژن و اکسیژن تجزیه کرد. اما این روش از لحاظ فنی امکان‌پذیر نیست زیرا واکنش اکسی هیدروژن باعث می‌شود که هیدروژن دوباره با اکسیژن ترکیب شده و بخار آب را تشکیل دهد و هیچ ماده‌ای نیز وجود ندارد که بتواند هیدروژن را به طور انتخابی در این دما جدا کند [۵-۶].

همانند فتوسنتز که دستیابی به آن در یک مرحله دشوار است، فرآیند تجزیه آب با استفاده از دمای بالا در دو مرحله قابل اجرا است. این مسئله به طور قابل توجهی سطح دمای مورد نیاز را کاهش می‌دهد. در فرایند مذکور، اکسیدهای فلزی در یک چرخه حرارتی دو مرحله‌ای در دمای ۶۰۰ الی ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به طور انتخابی کاهش می‌یابند و اکسید می‌شوند. همچنین این فلزات به عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند. در حالت ایده‌آل، آنها بدون تغییر باقی می‌مانند و می‌توانند بازیافت شوند. گرمای دمای بالا Q برای این فرآیند توسط کلکتورهای انرژی حرارتی خورشیدی تولید می‌شود. شکل ۱-۶ فرایند مورد نظر را نشان می‌دهد [۵-۶]:

- در مرحله اول، اکسیدهای فلزی مانند اکسید روی یا اکسید آهن با استفاده از حرارت متمرکز خورشیدی Q به پودر فلز تبدیل می‌شوند. اکسیدهای فلزی در همان زمان به فلز خالص و اکسیژن تفکیک می‌شوند. فلز خنک شده، جدا شده و برای مرحله دوم جمع می‌شود.

- در مرحله دوم، فلز با بخار آب واکنش داده و هیدروژن و اکسید فلز تشکیل می‌دهد. پودر فلز اکسید می‌شود. در نتیجه اکسیژن از بخار آب استخراج می‌شود و هیدروژن خالص را پشت سر می‌گذارد. برای حفظ واکنش در این مرحله گرمای خورشیدی مورد نیاز است.



شکل ۱-۶: عملیات تجزیه آب ترموشیمیایی در یک فرایند چرخه حرارتی دو مرحله‌ای

واکنش‌ها با اکسید روی به صورت زیر است [۱۶۵و۱]:



و با اکسید آهن نیز به صورت زیر است [۱۶۵و۱]:



علاوه بر روی و آهن، مواد دیگری مانند H_2SO_4 نیز می‌توانند استفاده شوند. فرایند تجزیه ترموشیمیایی آب هنوز در مراحل اولیه تحقیق است.

۱-۳-۴- فرایند فوتولیتیک^۱

سالهاست که محققان زیست‌شناسی تلاش می‌کنند تا تنها در یک مرحله به فتوسنتز برسند. به همین ترتیب، همچنین تلاش‌های زیادی برای تولید هیدروژن با استفاده از یک فرایند فوتولیتیک صورت گرفته است. این بدان دلیل است که یک فرایند فوتولیتیک می‌تواند به مراتب تولید شیمیایی-کاتالیزوری و سایر سنتزهای هیدروژن را از نظر

^۱ Photolytic Process

بیولوژیکی و بیوالکتروشیمیایی کارآمدتر کند. اگرچه بسیاری از رویکردها امیدوار کننده به نظر می‌رسند، اما این فناوری هنوز در مراحل ابتدایی خود است. هنوز تحقیقات گسترده‌ای برای توسعه یک فرآیند اقتصادی طولانی مدت و با قابلیت اطمینان بالا لازم است.

۱-۳-۴-۱- تولید هیدروژن از آب با استفاده از یک فرایند فتوبیولوژیک با ریزاندامگان^۱ و انرژی نور

ریزاندامگان فتوسنتزی مانند جلبک‌های سبز یا سیانوباکتری‌ها^۲ می‌توانند در واکنش‌های نوری، آب را به هیدروژن و اکسیژن تقسیم کنند. با استفاده از آنزیم ویژه هیدروژناز^۳ می‌توان پروتون‌های H^+ و الکترون‌های e^- را به هیدروژن خالص تبدیل کرد. هیدروژنازها پروتئین‌های فلزی هستند که به عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند. آنها در ساختار کاتالیزوری خود عناصر خاصی دارند و به اکسیژن حساس هستند.

ریزاندامگان اساساً شبیه گیاهان هستند با این تفاوت که به جای اکسیژن، هیدروژن آزاد می‌کنند. در مقایسه با سایر فرآیندها، این فرآیند بسیار کند است. با این وجود، فرایند فتوبیولوژیک با ریزاندامگان و انرژی نور یک روش تحقیقاتی بسیار امیدوار کننده جهت تولید هیدروژن بشمار می‌رود [۱].

۱-۳-۴-۲- تولید هیدروژن از آب با استفاده از یک فرایند فتوالکتروشیمیایی با نیمه‌هادی‌های خاص

علاوه بر تحقیقات در مورد مواد کاتالیزور که از محیط زیست الهام گرفته شده است، نیمه‌هادی‌های ویژه‌ای ساخته شده‌اند که می‌توانند برای تجزیه آب، ولتاژ کافی را از نور خورشید تولید کنند. از دیدگاه فناورانه، این می‌تواند به عنوان ترکیبی از یک سلول فتوولتائیک (PV) و الکترولیز تلقی شود. این سیستم فتوالکتروشیمیایی برای تجزیه مستقیم آب به هیدروژن و اکسیژن، از انرژی تابش الکترومغناطیسی استفاده می‌کند. همانند سلول‌های PV، نیمه‌هادی‌های مختلف به پهنای باند و نواحی مختلف طیف حساس هستند.

مزیت این روش برای تولید هیدروژن این است که یک فرآیند بسیار فشرده با محدوده وسیع دمای عملیاتی از صفر درجه سانتیگراد تا دماهای بسیار بالا است. از چالش‌های این روش می‌توان به تولید مواد مناسب برای بهینه‌سازی فرآیند، به حداقل رساندن تلفات مقاومت داخلی، بهبود پایداری طولانی مدت با وجود خوردگی، افزایش بازده انرژی و کاهش هزینه‌های سیستم با استفاده از فناوری‌های پیشرفته اشاره کرد [۱].

^۱ Microorganisms

^۲ Cyanobacteria

^۳ Hydrogenase

۴-۱- ترمودینامیک تجزیه آب

روش‌های کربن-خنثی^۱ برای تولید هیدروژن معمولاً بر اساس الکترولیز آب استوار هستند. با توجه به اهمیت موضوع در این بخش به الکترولیز آب و معادلات مربوطه پرداخته می‌شود.

۱-۴-۱- واکنش کامل

رابطه (۱۱-۱)، یک معادله کامل برای الکترولیز آب است [۱-۲].



انرژی مورد نیاز جهت تجزیه آب توسط معادله گیبس-هلمهولتز^۲ تعیین می‌شود (رابطه (۱۲-۱)).

$$\Delta H_R = \Delta G_R + T \cdot \Delta S_R \quad 12-1$$

در رابطه (۱۲-۱)، ΔH_R آنتالپی واکنش قابل استفاده، ΔG_R آنتالپی واکنش آزاد یا پتانسیل گیبس، T درجه حرارت بر حسب کلون و ΔS_R تغییرات آنتروپی است. روابط (۱۳-۱) و (۱۴-۱) شرایط استاندارد برای یک مول هیدروژن را نشان می‌دهد [۱-۲].

$$\Delta H_R^0 = 285.83 \frac{kJ}{mol} \quad 13-1$$

$$\Delta G_R^0 = 237.13 \frac{kJ}{mol} \quad 14-1$$

اندیس صفر در روابط فوق نشان دهنده شرایط نرمال $T=298.15 \text{ K}$ (۲۵ درجه سانتیگراد) و فشار $p=1013 \text{ hPa}$ (یک بار) است.

۴-۲- ولتاژ تجزیه و راندمان نظری

الکترولیت‌ها به طور معمول محلول‌های آبی نمک‌ها، اسیدها و لیچ‌ها^۳ هستند. ولتاژ مورد نیاز برای الکترولیز آنها توسط دو قانون فارادی تعیین می‌شود [۱-۲]:

۱- مقدار مواد رسوب شده از الکترولیت (n) متناسب است با باری ($Q=I.t$) که از طریق هادی جریان دارد:

^۱ Carbon-Neutral

^۲ Gibbs-Helmholtz Equation

^۳ Leaches

$$n = k.I.t \quad ۱۵-۱$$

۲- مقدار مشخصی از بار Q همواره منجر به مقدار یکسانی از مواد رسوب شده در الکترولیت‌های مختلف می‌شود:

$$k = \frac{1}{z.F} \quad ۱۶-۱$$

بنابراین مقدار n از رابطه (۱۷-۱) تعیین می‌شود.

$$n = \frac{I.t}{z.F} \quad ۱۷-۱$$

و مقدار بار Q نیز از رابطه (۱۸-۱) بدست می‌آید.

$$Q = n.z.F \quad ۱۸-۱$$

که در روابط فوق، k ثابت الکتروشیمیایی الکترولیت، z تعداد الکترون‌های مبادله شده، F ثابت فارادی حاصل از بار اولیه و ثابت آووگادرو ($F=26.8 \text{ Ah}$)، I جریان در الکترولیت و t مدت زمان عبور جریان می‌باشد. مقدار انرژی مورد نیاز برای تجزیه (W_{el}) از رابطه (۱۹-۱) بدست می‌آید [۱-۲].

$$W_{el} = U.Q = U.I.t \quad ۱۹-۱$$

اگر انرژی الکتریکی W_{el} با آنتالپی واکنش ΔG_R از رابطه (۱۴-۱) برابر باشد و قانون فارادی برای $n=1$ مول نیز در رابطه (۱۹-۱) ادغام شود، نتیجه حداقل ولتاژ تجزیه نظری یا ولتاژ سلول برگشت‌پذیر خواهد بود [۱-۲]:

$$U_{rev} = \frac{\Delta G_R^0}{n.z.F} = 1.23 \text{ V} \quad ۲۰-۱$$

از آنجایی که به دلیل آنتروپی ΔS_R ، انرژی واقعی مصرف شده بیشتر است، ولتاژ تجزیه حرارتی از رابطه (۲۱-۱) بدست می‌آید.

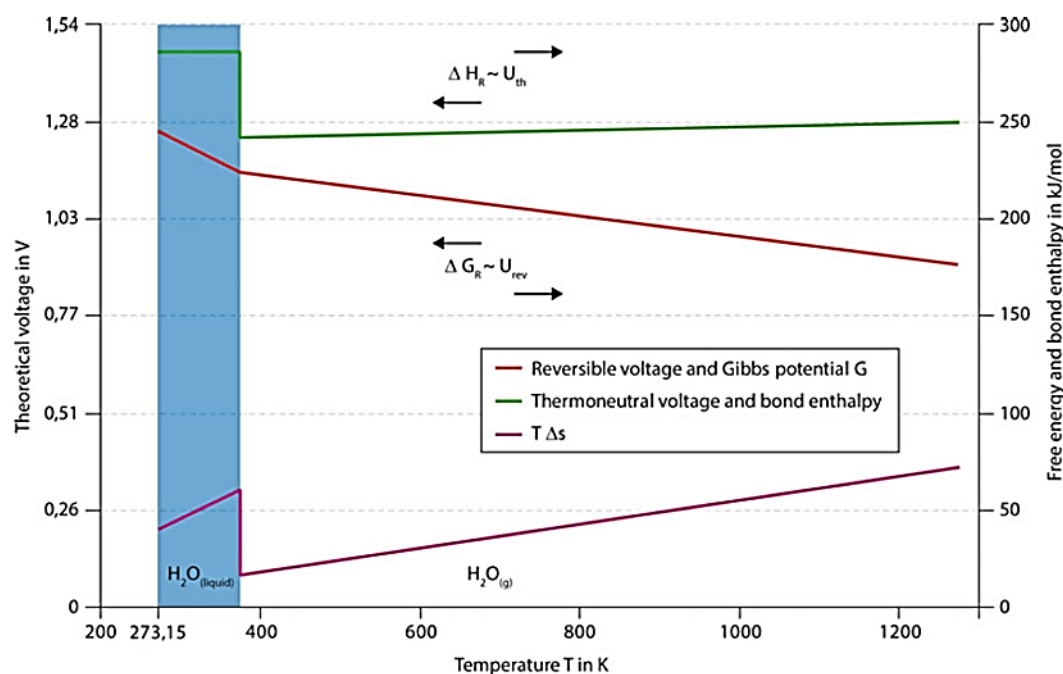
$$U_{th} = \frac{\Delta H_R^0}{n.z.F} = 1.48 \text{ V} \quad ۲۱-۱$$

جدول ۲-۱ جدول ۲-۱ تمام مقادیر تجزیه آب را در یک سیستم دو فازی و در یک واکنش فاز گاز نشان می‌دهد. شکل ۷-۱ وابستگی پارامترهای مختلف الکترولیز آب به دما را نشان می‌دهد [۱].

لازم به ذکر است که آنتروپی همراه با دما افزایش و بازده همراه با دما کاهش می‌یابد. در نتیجه، درجه حرارت ایده‌آل برای الکترولیز آب (بخار) در حدود ۳۷۳ الی ۴۰۰ درجه کلوین است. در عمل حفظ این شرایط ایده‌آل از نظر فنی دشوار است [۱-۲].

جدول ۱-۲: مقادیر مختلف برای تجزیه آب

نام پارامتر	سیستم دو فاز: آب به صورت مایع است (دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار یک bar)	واکنش فاز گاز: آب به صورت گاز است (دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و فشار یک bar)
پتانسیل گیبس ΔG	237.13 kJ/mol	228.57 kJ/mol
آنتالپی پیوند ΔH	285.83 kJ/mol	241.82 kJ/mol
راندمان ترمودینامیکی	83%	94.5%
ولتاژ سلول برگشت پذیر	1.23 V	1.18 V
ولتاژ تجزیه حرارتی	1.48 V	1.25 V
وابستگی به دمای ولتاژ برگشت پذیر	-0.85 mV/K	-0.23 mV/K
وابستگی به دمای ولتاژ حرارتی	0	0.046 mV/K



شکل ۱-۷: وابستگی پارامترهای مختلف الکترولیز آب به دما

۱-۴-۳- معادله نرنست^۱ و تلفات اضافی

معادله نرنست رابطه بین پتانسیل الکترود و غلظت مواد درگیر در واکنش را توصیف می‌کند. با استفاده از این معادله، می‌توان تغییر در آنتالپی آزاد ΔG_R و ولتاژ مدار باز U_0 را برای هر واکنش اکسایش-کاهش محاسبه کرد [۱-۳].

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + R.T. \ln \left(\prod_{i=1}^k \{a_i\}^{v_i} \right) \quad ۲۲-۱$$

$$\Delta U = \Delta U^0 + \frac{R.T}{z.F} \cdot \ln \left(\prod_{i=1}^k \{a_i\}^{v_i} \right) \quad ۲۳-۱$$

که در روابط فوق، R ثابت مولار گاز ($R=8.31451 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)، $\{a_i\}$ فعالیت ماده i در رابطه با فعالیت استاندارد، v_i ضریب استوکیومتری ماده i می‌باشد.

برای الکترولیز، با تبدیل لگاریتم طبیعی به لگاریتم معمولی ($\ln(x)=\ln(10).\log_{10}(x)$) رابطه (۲۳-۱) به صورت رابطه (۲۴-۱) می‌شود [۱-۳].

$$\Delta U = U^0 + \frac{0.059 \text{ V}}{z} \cdot \log_{10} \left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right) = U^0 + \frac{0.059 \text{ V}}{z} \cdot [\log_{10} c_{Ox} - \log_{10} c_{Red}] \quad ۲۴-۱$$

۱-۴-۳-۱- واکنش در کاتد

یک واکنش اکسایش-کاهش شیمیایی را می‌توان برای هر فرآیند الکترود فرموله کرد. در کاتد، جذب الکترون ($z=1$) منجر به ایجاد هیدروژن می‌شود [۱]:



از آنجا که هیدروژن بلافاصله فرار می‌کند، بنابراین تنها تغییر کمی در غلظت وجود دارد. علاوه بر این، برای تشکیل هیدروژن در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، پتانسیل الکترود استاندارد U^0_{H} برابر با صفر در نظر گرفته می‌شود و این پتانسیل به عنوان مرجع برای سایر پتانسیل‌های الکترود استفاده می‌شود.

تغییر در غلظت اجزای اکسید شده معادل تغییر پروتون یا یون‌های هیدروژن است. با توجه به تعریف pH (پتانسیل هیدروژن) به صورت $\text{pH} = -\log_{10}([\text{H}^+])$ ، پتانسیل حاصل در کاتد با رابطه (۲۶-۱) برابر است.

^۱ Nernst

$$\Delta U = 0 + 0.059 V \cdot [\log_{10}([H^+]) - 0] = -0.059 V \cdot pH \quad ۲۶-۱$$

۱-۴-۳-۲- واکنش در آند

در آند آزاد شدن الکترون، اکسیژن تولید می‌کند [۱]:



پتانسیل استاندارد برای تشکیل اکسیژن عبارتند از:

$$U^0 = +1.23 V \quad ۲۸-۱$$

غلظت آب اساساً ثابت می‌ماند و در پتانسیل استاندارد محاسبه می‌شود. همانند کاتد، غلظت گازهای حاصل را می‌توان نادیده گرفت. در نتیجه:

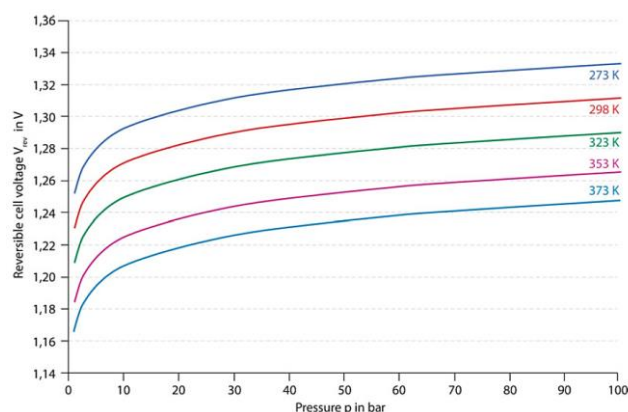
$$U = 1.23 V - 0.059 V \cdot pH \quad ۲۹-۱$$

مجموع پتانسیل‌های الکتروود حاصل از روابط (۲۶-۱) و (۲۸-۱)، حداقل ولتاژ تجزیه است و با رابطه (۲۰-۱) یکسان است.

اثر فشار بر ولتاژ سلول در دمای ثابت را می‌توان با استفاده از معادله Nernst در رابطه (۲۳-۱) تعیین کرد [۱]:

$$U_{rev,p} = U_{rev} + \frac{3 \cdot R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad ۳۰-۱$$

شکل ۸-۱ رابطه فوق را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. هرچه دمای کار بالاتر باشد ولتاژ سلول پایین می‌آید. اما ولتاژ سلول با افزایش فشار از نظر لگاریتمی افزایش می‌یابد.



شکل ۸-۱: تاثیر فشار بر ولتاژ سلول برگشت‌پذیر (حداقل ولتاژ تجزیه) در دماهای مختلف

۱-۴-۳- اثرات جنبشی و افت ولتاژ در سلول‌های الکترولیز

همانند باتری‌ها که اثرات جنبشی باعث افت ولتاژ در سلول می‌شود، این اثرات موجب افت ولتاژ در سلول الکترولیز نیز می‌شود. در واقع مانند اصطکاک در مهندسی مکانیک، فرآیندهای جزئی مانند انتشار یا جذب حامل‌های بار باعث "تلفات اصطکاکی" یا افت ولتاژ می‌شوند. علاوه بر حداقل ولتاژ تجزیه U_{rev} ، اضافه ولتاژها در کاتد، آند و احتمالاً در دیافراگم یا غشاء نیز باید همراه با الکترولیز آب در نظر گرفته شوند. وقتی حامل‌های بار فعال می‌شوند، این اضافه ولتاژها به صورت تلفات قطبی در مرز بین الکترودها و الکترولیت ظاهر می‌شوند. میزان اضافه ولتاژها به ماده الکتروود و گازهای تولید شده بستگی دارند (شکل ۹-۱).

علاوه بر آنچه که گفته شد، تلفات جبران ناپذیری وجود دارد که به چگالی جریان بستگی دارد و مانند تمام سیستم‌های الکتریکی، تلفات اهمی ناشی از مقاومت داخلی مدار است. در نتیجه، ولتاژ واقعی سلول U_{cell} از $1/5$ تا 2 ولت خواهد بود [۴-۵].

$$U_{cell} = U_{rev} + I \cdot (R_A + R_K) + U_{EL,A} + U_{EL,K} + U_{G,A} + U_{G,K} + U_D + |\eta_A| + |\eta_K| \quad ۳۱-۱$$

در معادله فوق:

$I(R_A + R_K)$: افت ولتاژ اهمی در الکترودها (به صورت خطی) که به مقدار جریان بستگی دارد.

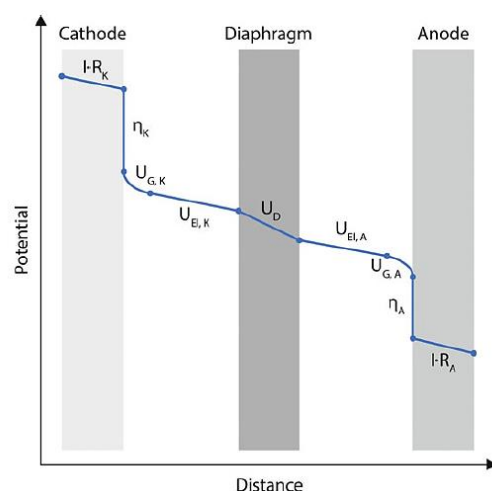
$U_{EL,A}/U_{EL,K}$: افت ولتاژ اهمی در الکترولیت (به صورت خطی) که به مقدار جریان بستگی دارد.

η_A : اضافه ولتاژ در آند که از نظر لگاریتمی وابسته به مقدار جریان است.

η_K : اضافه ولتاژ در کاتد که از نظر لگاریتمی وابسته به مقدار جریان است.

$U_{G,A}/U_{G,K}$: افت ولتاژ ناشی از تشکیل حباب گاز بین الکترودها و دیافراگم که به طور خطی به مقدار جریان وابسته است.

U_D : افت ولتاژ اهمی در دیافراگم (به صورت خطی) که به مقدار جریان بستگی دارد.



شکل ۱-۹: افت ولتاژ در یک سلول الکترولیت

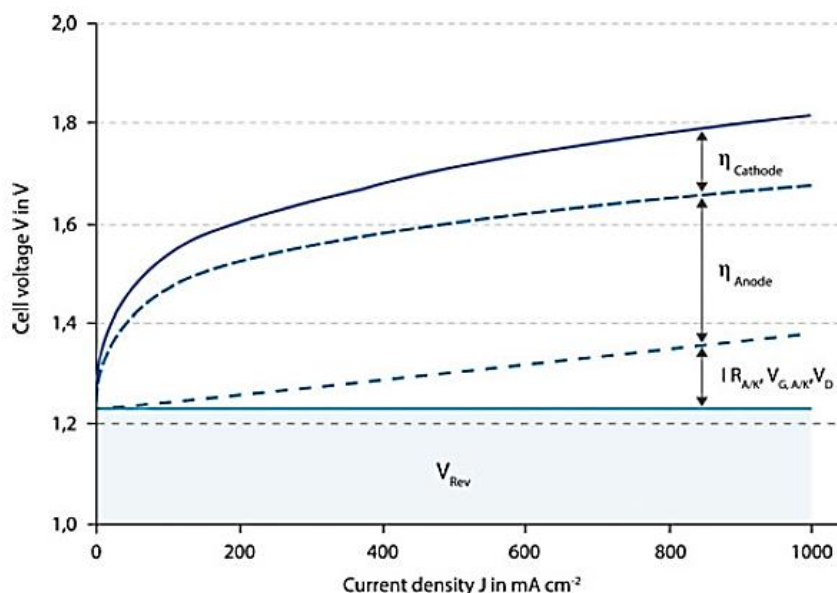
تلفات اهمی در الکترودها را می‌توان با اطمینان از اتصالات مناسب و کاهش تشکیل لایه‌های اکسید به حداقل رساند. همچنین افت ولتاژ در الکترولیت را می‌توان با به حداقل رساندن فاصله بین الکترودها و افزایش رسانایی الکترولیتی تا حد ممکن کاهش داد. اضافه ولتاژ در آند و کاتد را می‌توان با فعال‌سازی حرارتی یعنی با افزایش دمای الکترولیت و یا با فعال شدن کاتالیزوری الکترودها کاهش داد.

تشکیل حباب گاز بین الکترودها و دیافراگم یک مخلوطی از گاز الکترولیت با رسانایی خیلی پایین‌تر از رسانایی الکترولیت خالص ایجاد می‌کند. علاوه بر این، حباب‌های گاز روی الکترودها باعث کاهش سطح فعال می‌شوند. برای به حداقل رساندن تلفات حباب گاز، در صورت امکان باید از الکترودهای نفوذپذیر گاز استفاده شود. این امر موجب می‌شود که گازهای حاصله از سمت عقب الکترود با سرعت بیشتری دور شوند. تلفات اهمی U_D نیز فقط در سلول‌هایی با دیافراگم یا غشاء رخ می‌دهد.

با یک فرمول ساده، راندمان کلی با در نظر گرفتن تمامی تلفات به صورت رابطه (۱-۳۲) است [۱۶]:

$$\eta_{ges} = \frac{U_{rev}}{U_{cell}} \quad ۳۲-۱$$

شکل ۱-۱۰ وابستگی ولتاژ سلول به چگالی جریان، حداقل ولتاژ تجزیه U_{rev} و افت ولتاژ را نشان می‌دهد. در چگالی بالای جریان، به دلیل تلفات حرارتی، نیاز به خنک‌کننده سلول است.



شکل ۱-۱۰: ولتاژ سلول در مقایسه با چگالی جریان

۱-۵- رسانایی الکترولیت

در عملیات الکترولیز، حامل‌های مختلف بار، جریان را فعال می‌کنند. در اینجا رسانایی الکتریکی باید با دقت از رسانایی الکترولیتی تمیز داده شود. در فلزات الکترون‌ها انتقال برق را امکان‌پذیر می‌کنند. با رسانایی الکترولیتی، یون‌ها در محلول‌های نمک و اسیدها منتقل می‌شوند. یک الکترولیت محلول در یک حلال مناسب، یون‌های محلول یا یون‌های هیدروژنه را با آب تشکیل می‌دهد.

نیرویی که فرآیند الکترولیز را هدایت می‌کند، انرژی آزاد شده در اثر تشکیل پوسته‌های حلال مولکولی در اطراف یون‌ها است. اگر این انرژی حداقل به اندازه نیروی چسبندگی^۱ الکترولیت نباشد، بنابراین هیچ انحلالی صورت نمی‌گیرد. تمام فرآیندهای الکتروشیمیایی توسط قوانین و فرمول‌های خاصی تعیین می‌شوند. در ادامه به مهمترین روابط پرداخته می‌شود.

۱-۵-۱- از انتقال یونی تا جریان الکتریکی در الکترولیز

۱-۵-۱-۱- محاسبه نیروهای یونی

به ازای هر الکترون جذب شده، یک الکترون جاری می‌شود. اگرچه این دو فرآیند در واکنش‌های الکتروشیمیایی به طور فیزیکی در کاتد و آند از هم جدا شده‌اند، اما هیچکدام یک از واکنش‌ها بدون دیگری رخ نخواهد داد. تشکیل ذرات

^۱ Cohesive Force

با بار الکتریکی در آب، محلول‌های الکترولیت را قادر به رسانایی الکتریکی می‌کند. در صورت تشکیل مولکول‌های خنثی، هیچ جریان الکتریکی ایجاد نمی‌گردد.

آنچه که ذکر شد نشان می‌دهد که ظرفیت الکترولیت برای انتقال الکتریسیته، به انتقال یون‌های محلول بستگی دارد. به وسیله میدان الکتریکی، یون‌ها تا سرعت معینی شتاب می‌گیرند. این سرعت ثابت انتقال $\vec{v}$ ، اندکی پس از شروع فرآیند به دست می‌آید و اساساً توسط نیروی پسا رستوکس^۱ $\vec{F}_R$ (رابطه (۳۳-۱)) تعیین می‌شود [۱۳].

$$\vec{F}_R = 6. \pi. \eta. r_I. \vec{v} \quad ۳۳-۱$$

که در رابطه فوق، η گرانروی محیط اطراف و r_I شعاع یون حل شده می‌باشد. نیروی الکتریکی $\vec{F}_{el}$ که بر روی یون تأثیر می‌گذارد توسط رابطه (۳۴-۱) بدست می‌آید [۱۳]:

$$\vec{F}_{el} = n_e. e_0. \vec{E} \quad ۳۴-۱$$

که در رابطه فوق، n_e تعداد یون‌های رد و بدل شده، e_0 بار الکتریکی اولیه (1.602×10^{-23} J/K) و $\vec{E}$ نیروی میدان الکتریکی می‌باشد.

حداکثر سرعت انتقال $\vec{v}$ برای یون‌های حل شده هنگامی حاصل می‌شود که نیروی الکتریکی و نیروی اصطکاک در تعادل باشند [۱۳].

$$\vec{v} = \frac{z. e_0. \vec{E}}{6. \pi. \eta. r_I} \quad ۳۵-۱$$

رابطه (۳۵-۱) نشان می‌دهد که برای مقادیر خاص η و E ، هر نوع یون دارای یک سرعت انتقال مشخص است که توسط بار یون و شعاع یون‌های محلول تعیین می‌گردد.

۱-۵-۱-۲- محاسبه بارهای الکترولیت

در ادامه یک محلول الکترولیت باینری ($A^+ + B^-$) جهت بررسی مد نظر قرار می‌گیرد. یک الکترولیت که فقط شامل یک نوع آنیون و یک نوع کاتیون است، مثال خوبی خواهد بود [۵]:



^۱ Stokes Drag Force

جریان I که در یک زمان خاص Δt می‌تواند از میدان کنترل A (جهت میدان عمود بر جهت حرکت است) عبور کند، بوسیله مجموع بارهای منفی و مثبت تعیین می‌شود. روابط (۳۷-۱) و (۳۸-۱) مقدار کاتیون‌ها (N^+) و آنیون‌ها (N^-) را نشان می‌دهند که در زمان Δt می‌توانند از طریق مقطع A منتقل شوند [۵]:

$$N^+ = \gamma^+ \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot v^+ \cdot \Delta t \quad ۳۷-۱$$

$$N^- = \gamma^- \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot v^- \cdot \Delta t \quad ۳۸-۱$$

در روابط فوق γ^+ و γ^- ضریب استوکیومتری کاتیون‌ها و آنیون‌ها، c غلظت و N_A ثابت آووگادرو ($6.022 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$) می‌باشد.

بارهای جزئی ΔQ^+ و ΔQ^- می‌توانند از طریق بار یون $z \pm \cdot e_0$ و تعداد یون‌هایی (n) که از میدان A عبور می‌کنند با روابط (۳۹-۱) و (۴۰-۱) محاسبه شوند [۵]:

$$\Delta Q^+ = z^+ \cdot e_0 \cdot N^+ = z^+ \cdot e_0 \cdot (\gamma^+ \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot v^+ \cdot \Delta T) \quad ۳۹-۱$$

$$\Delta Q^- = z^- \cdot e_0 \cdot N^- = z^- \cdot e_0 \cdot (\gamma^- \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot v^- \cdot \Delta T) \quad ۴۰-۱$$

با استفاده از ثابت فارادی $F = e_0 \cdot N_A$ ، می‌توان بار ΔQ را با رابطه (۴۱-۱) تعیین کرد [۵].

$$\Delta Q = \Delta Q^+ + \Delta Q^- = F \cdot A \cdot (z^+ \cdot \gamma^+ \cdot c \cdot v^+ + z^- \cdot \gamma^- \cdot c \cdot v^-) \cdot \Delta t \quad ۴۱-۱$$

۱-۳-۵- محاسبه تحرک یونی، شدت جریان و مقاومت اهمی در محلول‌های الکترولیت

جهت محاسبه شدت جریان الکتریکی می‌توان از قانون بار الکتریکی $\Delta Q = I \cdot \Delta t$ استفاده کرد [۱۵]:

$$I = F \cdot A \cdot (z^+ \cdot \gamma^+ \cdot c \cdot v^+ + z^- \cdot \gamma^- \cdot c \cdot v^-) \quad ۴۲-۱$$

برای تعیین مقاومت اهمی در محلول الکترولیت از تحرک الکتریکی u^+ برای کاتیون‌ها و u^- برای آنیون‌ها استفاده می‌شود. در شیمی فیزیک، تحرک یونی به عنوان سرعت حرکت یون‌ها از یک نوع خاص در آب و در یک میدان الکتریکی با شدت یک ولت بر متر تعریف شده است. همان طور که پیش از این ذکر گردید، این تحرک به اندازه، بار و همچنین سایر فعل و انفعالات الکترولیت با حلال بستگی دارد.

اگر سرعت در رابطه (۴۲-۱) با رابطه $v = E \cdot u$ جایگزین گردد، نتیجه به صورت رابطه (۴۳-۱) خواهد بود [۱۵].

$$I = F.A.E.(z^+.\gamma^+.c.u^+ + z^-.\gamma^-.c.u^-) \quad ۴۳-۱$$

سپس اگر در رابطه (۴۳-۱)، شدت میدان الکتریکی $E=U/l$ با ولتاژ U و طول هادی l جایگزین گردد، رابطه (۴۴-۱) حاصل می شود [۱۵].

$$I = F.\frac{A}{l}.(z^+.\gamma^+.c.u^+ + z^-.\gamma^-.c.u^-).U \quad ۴۴-۱$$

بنابراین مقاومت اهمی R به صورت رابطه (۴۵-۱) محاسبه می گردد [۱۵].

$$R = \frac{1}{F.\frac{A}{l}.(z^+.\gamma^+.c.u^+ + z^-.\gamma^-.c.u^-)} \quad ۴۵-۱$$

بنابراین به صورت خلاصه می توان گفت که رسانایی الکترولیت بوسیله موارد زیر تعیین می شود:

- تعداد حامل های بار (غلظت بار)

- مقدار بار هر یون

- سرعت انتقال یونها در مایع

مقاومت الکتریکی توسط عواملی که مانع تحرک می شوند افزایش می یابد. این عوامل شامل نیروهای جاذبه بینایی، گرانیوی محلول الکترولیت و محلول یون است. افزایش دما تأثیر این عوامل را کاهش می دهد و در نتیجه، مقاومت الکتریکی نیز کاهش می یابد.

۱-۵-۲- رسانایی ویژه و مولار

به طور معمول، استفاده از مقاومت ویژه ρ یا رسانایی ویژه k برای محاسبات عملی تر است. دلیل این امر این است که این مقادیر می توانند به طور مستقل از سطح مقطع و طول میدان تعیین شوند. علاوه بر این، رسانایی الکتریکی یک مشخصه برای بررسی رفتار محلول های الکترولیت است. همانند مقاومت ویژه، رسانایی یک مکعب با طول ضلع یک سانتیمتر با استفاده از رابطه (۴۶-۱) تعریف می شود [۱۵].

$$\frac{1}{\rho} = k = F.c.(z^+.\gamma^+.u^+ + z^-.\gamma^-.u^-) \quad ۴۶-۱$$

که مقاومت اهمی به صورت $R = \rho \frac{l}{A}$ بدست می آید.

با توجه به رابطه (۴۶-۱)، رسانایی الکتریکی متناسب با غلظت نمک محلول است. اما این فقط برای محلول های الکترولیتی معتبر است که بی نهایت رقیق باشند، زیرا تا این مرحله فرض بر این است که یون های محلول می توانند کاملاً مستقل از یکدیگر حرکت کنند. برای در نظر گرفتن این اثر، از رسانایی مولی Λ_m استفاده می شود [۱۵].

$$\Lambda_m = \frac{k}{c} \quad ۴۷-۱$$

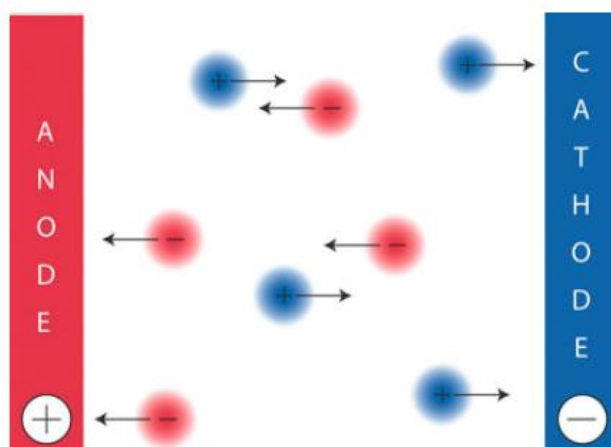
مقدار n_e بر اساس تعداد حامل‌های بار رد و بدل شده در واکنش الکتروشیمیایی و با استفاده از رابطه (۴۸-۱) محاسبه می‌شود [۱۵].

$$n_e = z^+ \cdot \gamma^+ = z^- \cdot \gamma^- \quad ۴۸-۱$$

با تقسیم Λ_m بر n_e ، رسانایی معادل Λ_{eq} بدست می‌آید [۱۵].

$$\Lambda_{eq} = \frac{\Lambda_m}{n_e} \quad ۴۹-۱$$

با توجه به رابطه (۴۷-۱)، رسانایی مولی به غلظت بستگی ندارد. اما نظریه Debye-Hückel-Onsager بیان می‌کند که بیشتر یون‌های منفی در نزدیکی یون‌های مثبت یافت می‌شوند تا جای دیگر و بالعکس. در نتیجه هر یون توسط ابر یون‌های مخالف احاطه می‌شود. این نکته موجب تشکیل میدانی می‌شود که از تحرک یون‌ها جلوگیری می‌کند. قدرت این میدان همراه با غلظت افزایش می‌یابد. بنابراین، افزایش غلظت احتمال فعل و انفعالات بینابینی را افزایش می‌دهد، زیرا مقدار ذرات محلول افزایش می‌یابد. شکل ۱۱-۱ این تأثیرات را به صورت ساده نشان می‌دهد [۱].



شکل ۱۱-۱: انتقال یون در محلول‌های قوی الکتrolیت

در محلول‌های واقعی، نیروهای جاذبه الکترواستاتیک بین ذرات حل شده و اصطکاک بین ذرات محلول باعث می‌شوند که با افزایش غلظت، رسانایی مولی یا رسانایی معادل کاهش یابد. این بدان معنی است که با افزایش غلظت، تحرک یونی کاهش می‌یابد و در نتیجه رسانایی الکتريکی شروع به کاهش می‌کند. بنابراین، تنها در غلظت‌های پایین یک رابطه تقریباً

خطی بین رسانایی ویژه و غلظت وجود دارد. همچنین بر اساس نظریه Debye-Hückel-Onsager، اثرات غیرخطی با افزایش غلظت افزایش می‌یابند.

رسانایی مولی و رسانایی معادل را تنها می‌توان در غلظت‌های بسیار پایین فرض کرد. این ویژگی تنها در مورد محلول‌های ایده‌آل است که غلظت نزدیک به صفر است. در پایان قرن نوزدهم، فردریش کوهرلراوش^۱ یک رابطه تجربی ارائه کرد که به صورت (۵۰-۱) است [۱۵].

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - k_c \cdot \sqrt{c} \quad 50-1$$

در رابطه فوق، Λ_m^0 رسانایی محدود کننده مولی و k_c ثابت تجربی می‌باشند. کوهرلراوش همچنین ثابت کرد که مقدار رسانایی محدود کننده مولی Λ_m^0 را می‌توان از رابطه (۵۱-۱) بدست آورد [۱۵].

$$\Lambda_m^0 = F \cdot (\gamma^+ \cdot u^+ + \gamma^- \cdot u^-) \quad 51-1$$

بر اساس نظریه Debye-Hückel-Onsager، ثابت تجربی k_c برای یک الکترولیت قوی (به عنوان مثال NaCl، HCl و KOH) را می‌توان در دمای ۲۹۸ درجه کلوین با استفاده از رابطه (۵۲-۱) بدست آورد [۱۵].

$$k_c = 0.298 \cdot \Lambda_m^0 + 60.20 \quad 52-1$$

ثابت k_c به دما، رسانایی محدود کننده مولی الکترولیت، ثابت‌های دی‌الکتریک و ویسکوزیته حلال بستگی دارد. این معادله فقط برای محلول‌های رقیق با غلظت‌های زیر 0.01 mol/L معتبر است. در حال حاضر فرمول تایید شده‌ای برای محلول‌های غلیظ وجود ندارد. اصولاً با افزایش غلظت، نظریه به طور فزاینده‌ای از واقعیت منحرف می‌شود. برای دستیابی به نتایج نسبتاً دقیق برای محلول‌های الکترولیت در غلظت‌های بالاتر، اندازه‌گیری و آزمایش لازم است. برخلاف الکترولیت‌های قوی، در الکترولیت‌های ضعیف تفکیک در حلال به طور کامل نیست. الکترولیت‌های ضعیف شامل اسیدها و بازهای برونستد^۲ هستند (به عنوان مثال CH_3COOH یا NH_3). میزان رسانایی‌پذیری به سطح تفکیک (سطح پروتون‌زدایی)^۳ α بستگی دارد که با نسبت تعداد ذرات محلول به تعداد کل ذرات تعیین می‌شود.



در معادله فوق، KA الکترولیت غیر پروتون، K^+ کاتیون‌ها و A^- آنیون‌ها می‌باشند.

^۱ Friedrich Kohlrausch

^۲ Brönsted

^۳ Deprotonation

می‌توان غلظت آب را ثابت فرض کرد. در نتیجه، قدرت اسید یا ثابت تعادل K_s توسط رابطه (۵۴-۱) تعیین می‌شود.

$$K_s = \frac{c(K^+) \cdot c(A^-)}{c(KA)} \quad ۵۴-۱$$

سطح تفکیک به گونه‌ای تعریف می‌شود که غلظت c برای یک اسید در حالت تعادل با استفاده از رابطه (۵۵-۱) بدست می‌آید [۵ و ۱].

$$[K^+] = \alpha c, [A^-] = \alpha c \text{ and } [KA] = (1 - \alpha)c \quad ۵۵-۱$$

اگر انحراف ضریب فعالیت از یک نادیده گرفته شود، می‌توان ثابت اسید K_s را به صورت تقریبی از رابطه (۵۶-۱) بدست آورد [۵ و ۱].

$$K_s = \frac{\alpha^2 c^2}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad ۵۶-۱$$

اگر اسیدی بی‌نهایت رقیق باشد، پروتون‌زدایی کامل اتفاق می‌افتد. این بدان معنی است که اگر رقیق بودن به اندازه کافی زیاد باشد، حتی الکترولیت‌های ضعیف نیز می‌توانند به طور کامل تفکیک شوند. در این صورت، رسانایی مولی معادل با رسانایی محدود کننده مولی Λ_m^0 است. برای محاسبه رسانایی مولی حقیقی Λ_m در حالتی که میزان رقیق بودن بی‌نهایت نیست، در نظر گرفتن سطح تفکیک الزامی است. این به این دلیل است که فقط کسری از مولکول‌ها به یون‌ها تفکیک می‌شوند [۵ و ۱].

$$\Lambda_m = \alpha \cdot \Lambda_m^0 \quad ۵۷-۱$$

$$K_s = \frac{(\Lambda_m)^2}{(\Lambda_m^0 - \Lambda_m) \cdot \Lambda_m^0} \cdot c \quad ۵۸-۱$$

همچنین با افزایش غلظت، این فرمول‌ها به طور فزاینده‌ای نتایج نادرست با حاشیه خطای بیشتری ایجاد می‌کنند. با استفاده از محلول‌های غلیظ، اندازه‌گیری مقاومت منطقی‌تر است. این فرآیند در ادامه شرح داده می‌شود.

۵-۳- اندازه‌گیری رسانایی الکترولیت

معمولاً رسانایی الکترولیتی با اندازه‌گیری‌های تجربی تعیین می‌شود. با استفاده از روش‌های آزمایشی، رسانایی انواع محلول‌های الکترولیت را می‌توان با یک خطای نسبتاً کوچک تعیین کرد.

به طور متداول، دو الکتروود از جنس مواد بسیار رسانا مانند پلاتین، کربن، گرافیت یا فولاد ضد زنگ در محلول الکترولیت غوطه‌ور می‌شوند. سپس ولتاژ اعمال شده و جریان حاصل از سلول اندازه‌گیری و ثبت می‌شود. طبق قانون اهم، برای مقاومت R رابطه (۵۹-۱) برقرار است [۱-۴].

$$R = \frac{U}{I} \quad ۵۹-۱$$

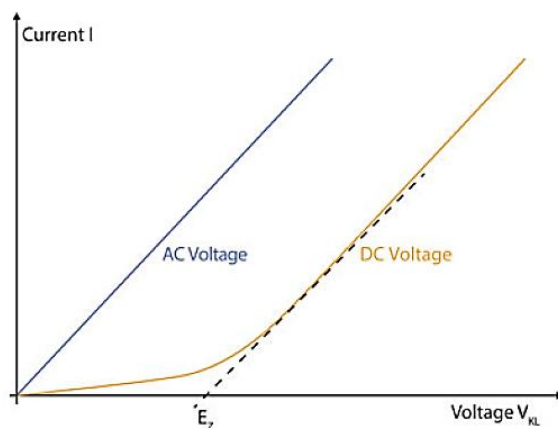
معکوس مقاومت R عبارت است از رسانایی یا هدایت G که با رابطه (۶۰-۱) محاسبه می‌شود.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad ۶۰-۱$$

همانند خازن، مقاومت ویژه ρ یا رسانایی ویژه k با در نظر گرفتن ثابت سلول $C=l/A$ تعیین می‌شود. به طور معمول برای بدست آوردن مقاومت ویژه از یک محلول که رسانایی آن مشخص است و رابطه (۶۱-۱) استفاده می‌شود [۱-۴].

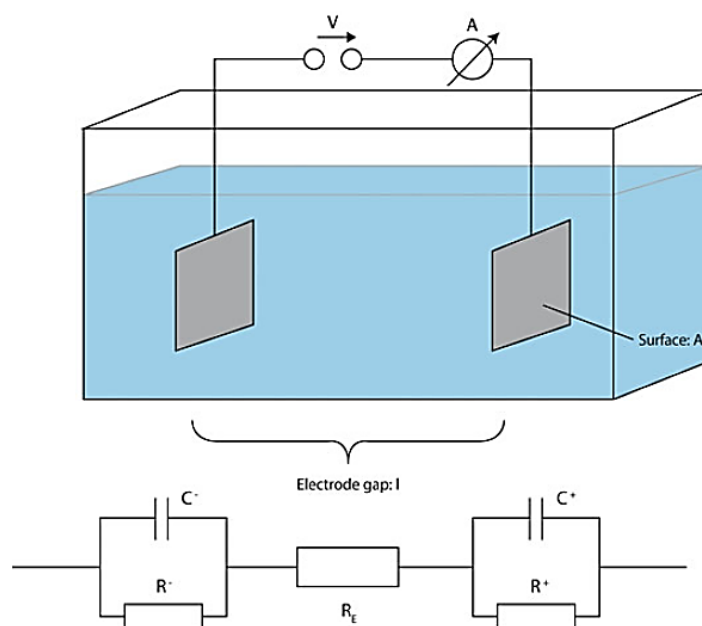
$$\rho = \frac{1}{k} = \frac{R}{C} = \frac{R \cdot A}{l} \quad ۶۱-۱$$

اگر ولتاژ DC اعمال شود، همان طور که توسط قانون اهم پیش‌بینی شده است، هیچ رابطه خطی مشاهده نمی‌شود (شکل ۱-۱۲). اعمال جریان مستقیم منجر به تجمع بارها در الکترودها (پلاریزاسیون) می‌شود. همچنین این مسئله منجر به تغییر مواد بوسیله الکترولیز و خطا در اندازه‌گیری‌های مربوط به رسانایی می‌شود.



شکل ۱-۱۲: منحنی مشخصه ولتاژ-جریان یک سلول الکترولیت با ولتاژ AC و DC (اندازه‌گیری‌ها تنها با جریان متناوب دقیق هستند)

الکترودها را می‌توان در ساختار مداری یک سلول الکترولیت به عنوان اتصال موازی بین مقاومت غیر خطی (R^- و R^+) و ظرفیت دو لایه (C^+ و C^-) در مرز فاز بین محلول الکترولیت و الکتروود نشان داد. مقاومت اهمی محلول الکترولیت نیز به طور موازی متصل می‌شود (شکل ۱-۱۳).



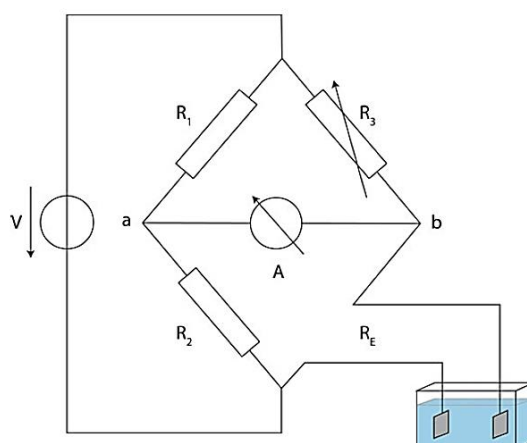
شکل ۱-۱۳: دیاگرام مداری یک سلول برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی

برای اهداف اندازه‌گیری، مقاومت الکتروود باید حذف شود. برای جلوگیری از واکنش‌های الکتروود، ولتاژ ثابت AC (با فرکانس ۱۰۰۰ تا ۴۰۰۰ هرتز) اعمال می‌شود. همانند خازن، دو لایه مربوطه توسط ولتاژ AC شارژ می‌شوند [۱]. در فرکانس‌های بالاتر، ظرفیت خازنی به صورت اتصال کوتاه عمل می‌کند و جریان تنها توسط مقاومت اهمی محلول الکتروولیت تعیین می‌شود. این مسئله اجازه می‌دهد تا جریان بدون نیاز به انتقال بار در مرز فاز جریان یابد.

همان طور که در شکل ۱-۱۳ نشان داده شده است، اندازه‌گیری‌های ناشی از اعمال ولتاژ AC، یک منحنی خطی تولید می‌کند. علاوه بر این، در اینجا Ez ولتاژ تجزیه مورد نیاز به صورت DC است. اگر ولتاژ از این سطح بیشتر شود، در واقع از پتانسیل‌های الکتروود فراتر رفته و جریان قابل توجهی به وجود می‌آید. با افزایش فرکانس و سطح الکتروود، مقاومت‌های قطبی ذکر شده در بالا کاهش می‌یابد. شایان ذکر است که کمترین تاثیر بر روی الکتروودهای پلاتین-پلاتین مشاهده شده است.

در عمل معمولاً از دستگاه‌های اندازه‌گیری برای تعیین رسانایی استفاده می‌شود. این دستگاه‌ها مقدار جریان و ولتاژ U را اندازه‌گیری می‌کنند و سپس به طور خودکار مقدار رسانایی را محاسبه و نمایش می‌دهند. در اینجا محدوده اندازه‌گیری حیاتی است. محدوده اندازه‌گیری بزرگتر نیاز به دستگاه‌هایی دارد که بسیار گران هستند. با استفاده از یک دستگاه اندازه‌گیری با مدار پل وتستون^۱ می‌توان این مشکل را حل کرد. این مدار از چهار مقاومت تشکیل شده است (شکل ۱-۱۴) [۵].

^۱ Wheatstone



شکل ۱-۱۴: مدار پل وتستون جهت اندازه‌گیری رسانایی

مقدار دو تا از مقاومت‌ها معلوم است، مقاومت سوم متغیر است و مقاومت چهارم توسط رسانایی محلول الکترولیت در حال آزمایش تعیین می‌شود. این مدار در یک ظرف - سلول رسانایی - با دو الکترود از جنس پلاتین، نقره، گرافیت یا موادی با مشخصات مشابه قرار می‌گیرد. سپس سلول به پل متصل شده و مقاومت یا رسانایی محلول با تنظیم مقاومت سوم تعیین می‌شود. وقتی که آمپر متر یا اسیلوسکوپ عدد صفر را نشان دهد، پل تراز می‌شود. در واقع در این حالت جریان عبوری از مسیر a به b صفر می‌گردد [۵-۱]:

$$R_E = \frac{R_2}{R_3} \cdot R_1 \quad ۶۲-۱$$

با استفاده از روش فوق، می‌توان مقدار رسانایی یا رسانایی ویژه را با کمک رابطه (۶۱-۱) تعیین کرد.

۱-۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این فصل از ضابطه به بررسی اصول کلی عملکرد ذخیره‌سازهای شیمیایی پرداخته شد. مباحث این فصل شامل سیستم C-H-O به عنوان یک سیستم پایه در ذخیره‌سازی انرژی، هیدروژن به عنوان منبع انرژی، تولید هیدروژن، ترمودینامیک تجزیه آب و بررسی رسانایی الکترولیت بود.

فصل ۲

فناوری ذخیره سازی الکترونیک

مقدمه

در این فصل از ضابطه فناوری ذخیره ساز الکترولیز معرفی و بررسی می گردد. مباحثی که در این فصل به آنها پرداخته خواهد شد شامل اصول کلی، سلول الکترولیز، طراحی بلوک/ دسته الکترولیز، الکترولیزرها، تجهیزات الکترولیز و وسایل جانبی آنها، مقایسه انواع مختلف الکترولیت و افزایش راندمان با استفاده از گرمای اتلاف شده خواهد بود.

۲-۱- اصول کلی

۲-۱-۱- فرایندهای الکترولیز آب

در حال حاضر سه فرآیند الکترولیز آب که از نظر فنی مرتبط هستند وجود دارد. آنها از نظر عملکرد، شرایط عملیاتی و مرحله توسعه به طور قابل توجهی متفاوت هستند [۷-۹] و [۱].

- الکترولیز قلیایی (AEL)

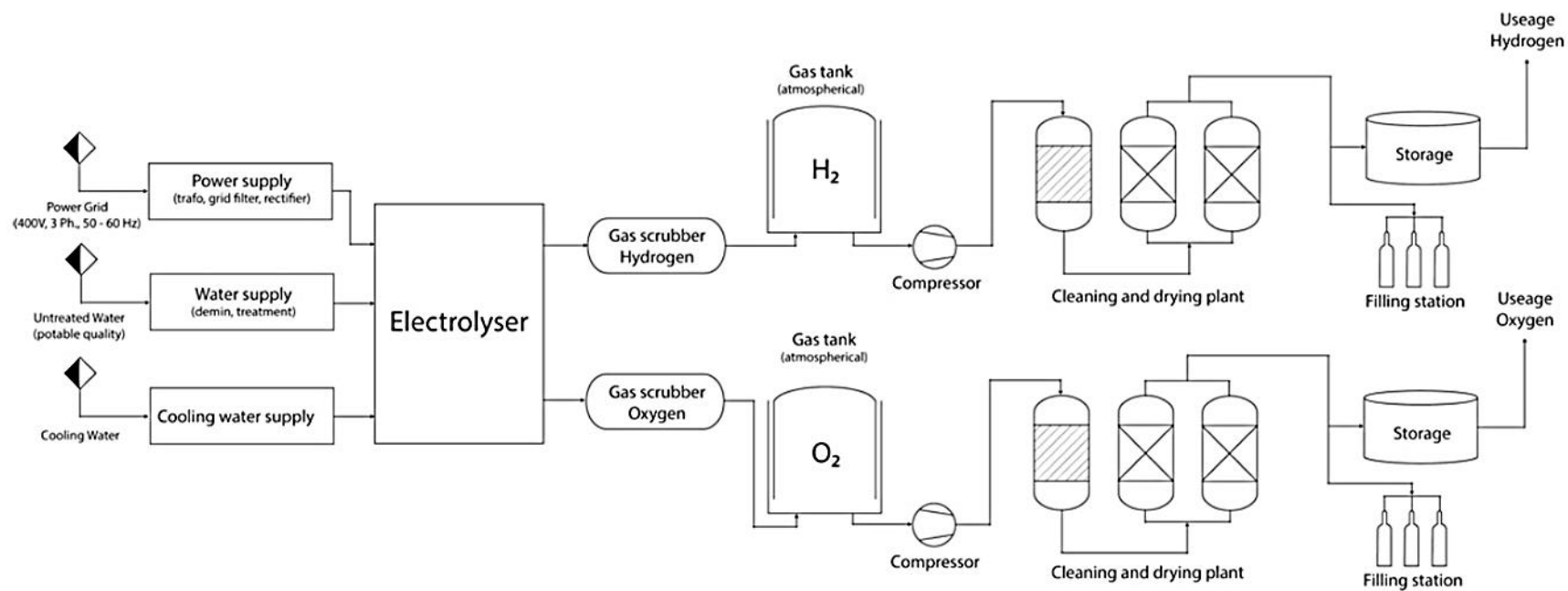
- الکترولیز غشایی یا الکترولیز اسیدی (PEMEL)

- الکترولیز در دمای بالا یا الکترولیز اکسید جامد (HTEL یا SOEL)

به طور کلی، می بایست بین الکترولیز بدون فشار، الکترولیز اتمسفری و الکترولیز تحت فشار تمایز قائل شد.

۲-۱-۲- الکترولیز اتمسفری

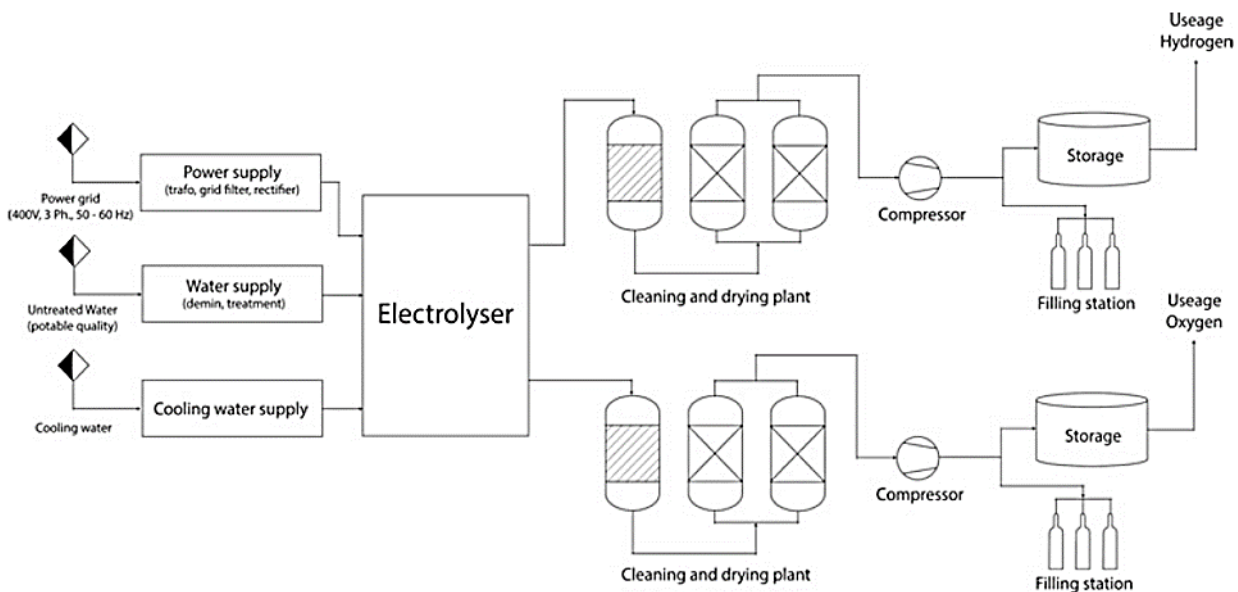
مزایای الکترولیز اتمسفری (شکل ۱-۲) بسیار ساده است؛ طراحی تاسیسات پایدار، کنترل نسبتاً آسان و محدوده بارگذاری وسیع. دانشمندان نیز تجربه عملیاتی گسترده ای با این سیستم ها دارند و هزینه های سرمایه گذاری آن به طور قابل توجهی کمتر از الکترولیز تحت فشار است. اما فرآیند خشک کردن گاز و مرحله فشرده سازی اولیه، از معایب این سیستم است. همچنین برای جلوگیری از فعال شدن و غیرفعال شدن مداوم کمپرسور، به یک مخزن بالادست گاز با فشار اتمسفر نیاز است [۷-۹] و [۱].



شکل ۱-۲: شماتیک سیستم الکترولیز اتمسفری

۲-۱-۳- الکترولیز تحت فشار

در الکترولیز تحت فشار (شکل ۲-۲) به طور معمول از فشار ۳۰ bar استفاده می‌شود. این مسئله اجازه می‌دهد که این سیستم به طور مستقیم در بسیاری از کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار گیرد [۸-۹].



شکل ۲-۲: شماتیک سیستم الکترولیز تحت فشار

فشار زیاد به طور قابل توجهی اندازه تاسیسات را کاهش می‌دهد و برخلاف الکترولیز اتمسفری، نیازی به مرحله فشرده‌سازی اولیه ندارد. این مسئله به نوبه خود هزینه‌های سرمایه گذاری را کاهش می‌دهد. اما هزینه‌های مربوط به تعمیرات، نگهداری و ایمنی افزایش می‌یابد. علاوه بر این، در فشارهای بالاتر از ۱۰ bar، محدوده قابل استفاده بار از ۳۰ تا ۱۰۰٪ است. این امر می‌تواند یک نقطه ضعف باشد، به ویژه اگر این سیستم با نوسانات ناشی از منابع انرژی تجدیدپذیر کار کند [۸-۹].

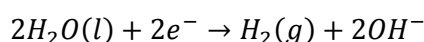
برای تولید گازهای قابل استفاده با الکترولیز، تعداد زیادی سلول الکترولیت باید به صورت سری به متصل شوند تا بلوک‌ها یا پشته‌های الکترولیز ایجاد کنید شود. سپس این پشته‌ها در تاسیسات الکترولیز (در قالب بلوک الکترولایزر در شکل ۲-۱۱ یا شکل ۲-۲۱) قرار می‌گیرند.

۲-۲- سلول الکترولیز - انواع الکترولیز

۲-۲-۱- AEL

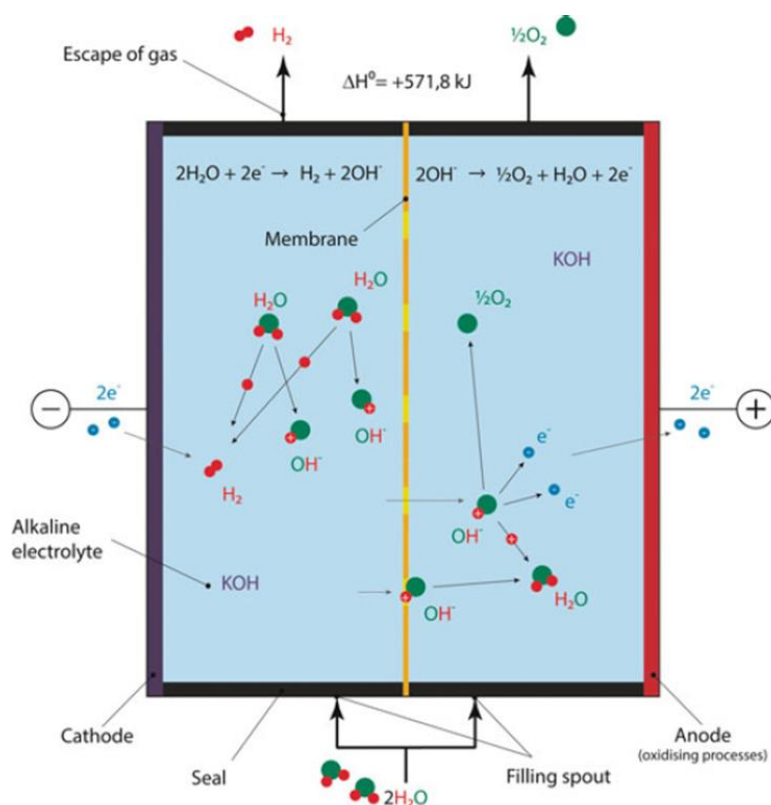
AEL فرآیندی اثبات شده است که سال‌هاست در مقیاس صنعتی استفاده می‌شود. از آنجایی که این فرآیند به توان قابل اطمینان و پیوسته نیاز دارد، تأسیسات مربوط به آن در نزدیکی نیروگاه‌های بزرگ ساخته می‌شوند. به عنوان مثال، بزرگترین سیستم الکترولیز بدون فشار دنیا در سد آسوان^۱ در مصر با توان نامی ۱۵۶ مگاوات و سرعت تولید هیدروژن ۳۳۰۰۰ متر مکعب در ساعت مشغول بکار است [۷ و ۱].

شکل ۲-۳ اصول عملکرد یک سلول الکترولیز قلیایی را نشان می‌دهد. افزودن پتاسیم هیدروکسید (KOH) (به اندازه ۲۰ تا ۴۰٪ وزن آب) به آبی که از طریق دو نیم سلول که به وسیله غشای رسانای یونی از یکدیگر جدا شده‌اند موجب افزایش رسانایی آن می‌شود. این مسئله باعث کاهش مقاومت داخلی سلول و افزایش راندمان آن می‌شود. الکترودهای متخلخل با سطوح بزرگ در نزدیکی غشا و در دو طرف آن قرار می‌گیرند. سپس ولتاژ به الکترودها اعمال می‌شود. در شرایط ایده‌آل، ولتاژ باید برابر یا بزرگتر از ولتاژ تجزیه آب یا ۱/۲۳ ولت باشد. در نتیجه در واکنش کاتد (معادله (۲-۱))، آب در سمت کاتد به اتم‌های هیدروژن و یون‌های هیدروکسید (OH⁻) تجزیه می‌شود [۷-۹] و [۱].



۱-۲

^۱ Aswan Dam



شکل ۲-۳: اصول عملکرد AEL

از آنجایی که پروتون‌های حاصل با مولکول‌های H_2 واکنش نشان می‌دهند، یون‌های هیدروکسید از طریق غشا منتشر شده و در آند واکنش نشان می‌دهند (رابطه (۲-۲) و [۱۷ و ۹]).



مولکول‌های اکسیژن حاصل از الکترولیت نیز جدا شده و سپس آزاد می‌شوند. آب مصرف شده مجدداً توسط منبع آب پر می‌شود. برای واکنش کامل (رابطه (۲-۳))، در هر نیم سلول دو الکترون مورد نیاز است. این الکترون‌ها از طریق مدار بسته‌ای که شامل منبع جریان است انتقال می‌یابند [۱۷ و ۹].

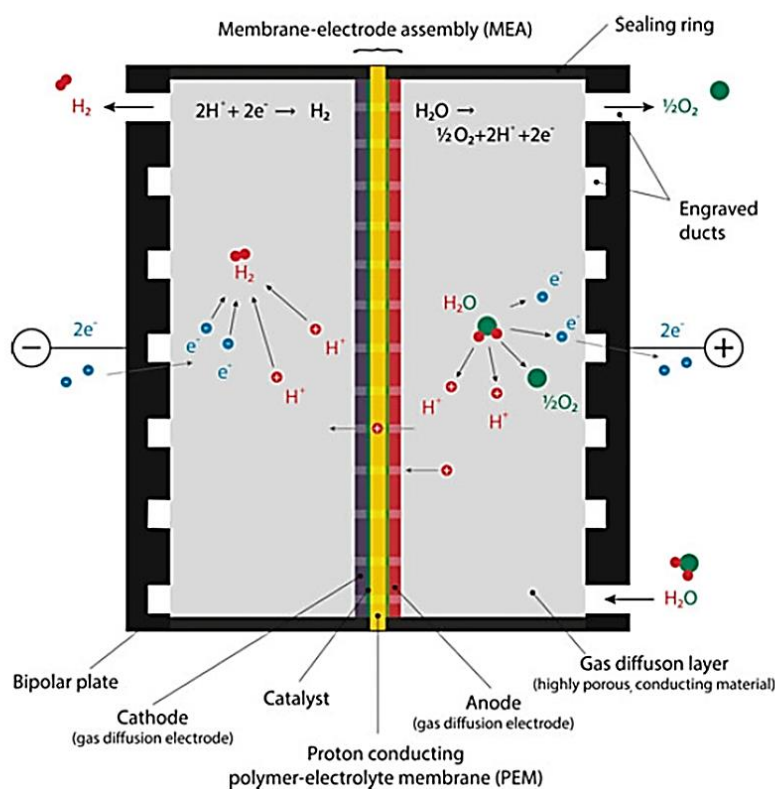


محفظه سلول آن را از تماس با محیط بیرون حفظ و الکترودها را از یکدیگر عایق می‌کند و همچنین غشا را نگه می‌دارد. با بارهای بزرگتر، الکترولیت باید به طور فعال گردش مجدد داشته و انرژی اضافی مصرف کند.

۲-۲-۲- الکترولیز غشایی (PEM، PEMEL)

الکترولیز غشایی یا الکترولیز PEM^۱ (غشای تبادل پروتون) بر اساس فناوری پیل سوختی^۲ ساخته شده و کارکرد آن بر مبنای فرآیندهای معکوس پیل سوختی است. این فرآیند حتی برای عملکرد دینامیکی تحت فشار نیز از AEL مناسب‌تر است اما تا کنون در ابعاد کوچک آزمایش شده است.

یک سلول الکترولیز PEM (شکل ۴-۲) از یک غشای تبادل پروتون (PEM) تشکیل شده است که به طور معمول در هر دو طرف الکترودهای MEA^۳ متصل می‌شود. یک الکترولیت پلیمر جامد^۴ (SPE) مانند نفیون^۵ بر روی الکترودها قرار می‌گیرد. این مساله اطمینان ایجاد می‌کند که آب به الکترود منتقل می‌شود و گازهای حاصل به دور از الکترود منتقل می‌شوند.



شکل ۴-۲: اصول عملکرد الکترولیز غشایی

^۱ Proton Exchange Membrane

^۲ Fuel Cell

^۳ Membrane Electrode Assembly

^۴ Solid Polymer Electrolyte

^۵ Nafion

بسته به نوع طراحی سیستم، در صفحات دو قطبی کانال‌هایی تعبیه شده است که آب را به الکترود می‌رسانند و گازهای حاصله را به خارج منتقل می‌کنند. علاوه بر این، این کانال‌ها اطمینان حاصل می‌کنند که چگالی جریان در الکترولیت به طور مساوی توزیع می‌شود. این بدان معنی است که اصل کار الکترولیز PEM با AEL تفاوت اساسی دارد. آب به آند خورنده می‌شود. در واکنش آند (رابطه (۴-۲)) با بهره‌گیری از ولتاژ تجزیه آب بکار رفته، آب به اکسیژن اتمی و دو پروتون تجزیه می‌شود [۱۷ و ۹].



اتم‌های اکسیژن با یکدیگر ترکیب شده و مولکول‌های O_2 را تشکیل می‌دهند و سپس آزاد می‌شوند. پروتون‌ها از طریق غشا به کاتد منتشر می‌شوند، جایی که در واکنش کاتد (رابطه (۵-۲))، آنها با دو الکترون واکنش داده و هیدروژن تشکیل می‌دهند [۱۹ و ۱].



مطابق آنچه گفته شد تنها نیم‌سلول سمت آند در آب غوطه‌ور است. در تئوری، نیم‌سلول سمت کاتد منحصراً حاوی هیدروژن است. در عمل، رطوبت در این نیم‌سلول بالا است. اما در مقایسه با AEL، هیدروژن تولید شده هنوز حاوی ناخالصی‌های بسیار کمتری است.

HTEL - ۳-۲-۲

HTEL بخار یا الکترولیز بخار فرآیندی است که بخار آب را به جای آب مایع تجزیه می‌کند. این بدان معنی است که برای تغییر فاز از حالت مایع به حالت گازی نیازی به تأمین انرژی توسط برق در طول الکترولیز نیست. در عوض، می‌توان آب را بوسیله عوامل خارجی تبخیر کرد. به عنوان مثال، با استفاده از گرمای ضایعات حاصل از فرآیندهای صنعتی. این مسئله نیاز به انرژی الکتریکی را حدود ۱۶٪ کاهش می‌دهد. علاوه بر این، مقداری از انرژی مورد نیاز برای تجزیه آب به اکسیژن و هیدروژن توسط حرارت دمای بالا از حدود ۸۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تأمین می‌شود. در نتیجه ولتاژ سلول می‌تواند بیش از ۰٫۵ ولت کاهش یابد (در مقایسه با PEMEL و AEL به کمتر از ۱ ولت می‌رسد) که باعث بهبود راندمان الکتریکی می‌شود [۱۰ و ۱].

HTES دو کاربرد مهم دیگر نیز دارد:

۱- CO_2 را می‌توان در این فرآیند به CO کاهش داد. این بدان معنی است که با استفاده از الکترولیز می‌توان گاز مصنوعی PtG و PtL را مستقیماً از H_2O و CO_2 تولید کرد.

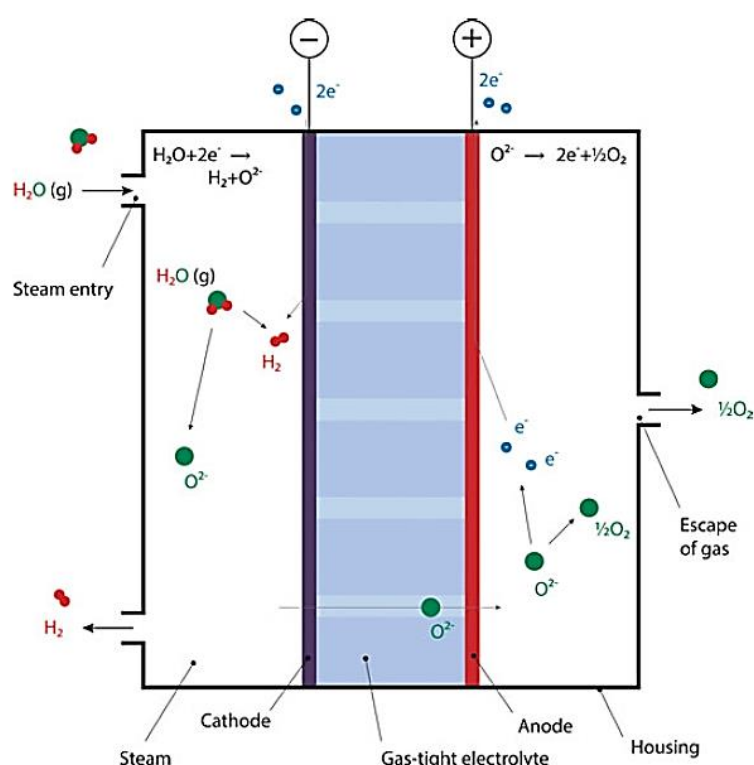
۲- اجزا در این عمل برگشت پذیر هستند، یعنی می‌توان از یک HTES به عنوان پیل سوختی یا الکترولایزر بدون تغییر استفاده کرد.

اصول عملکرد HTES مبتنی بر برگشت واکنش در پیل سوختی اکسید جامد^۱ (SOFC) است. دو نیم سلول توسط یک الکترولیت جامد رسانای یونی O_2 با الکترودهایی که در دو طرف قرار گرفته‌اند از یکدیگر جدا می‌شوند (شکل ۵-۲) [۱۰].

سمت کاتد توسط بخار بیش از حد گرم شده تامین می‌شود که با دو الکترون واکنش داده و هیدروژن و یون‌های O_2 تشکیل می‌دهد (معادله واکنش کاتدی (۶-۲)). هیدروژن خارج می‌شود و یون‌های O_2 از طریق الکترولیت به سمت آند منتشر می‌شوند. در آنجا، آنها الکترون‌ها را در واکنش آند (معادله (۷-۲)) وارد کرده و اکسیژن شکل می‌گیرد [۱۰ و ۹].



معادله کلی واکنش به صورت رابطه (۸-۲) است [۱۰ و ۹].



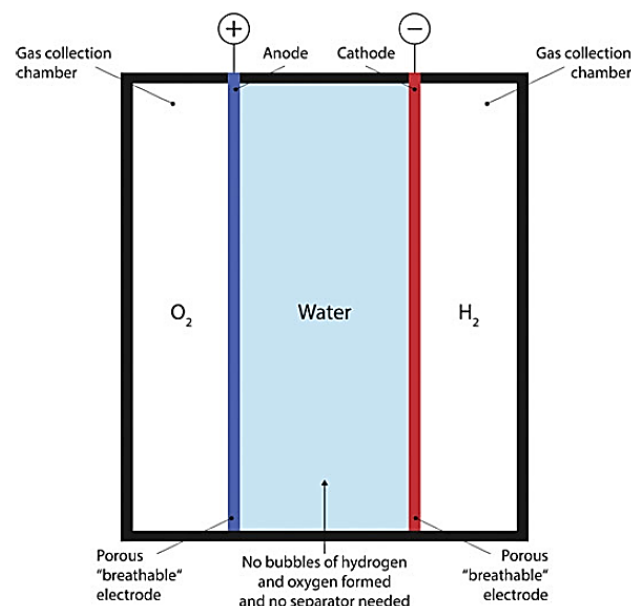
شکل ۵-۲: اصول عملکرد HTES

^۱ Solid Oxid Fuel Cell

۴-۲-۲ الکترولیز بدون غشا

در حالت کلی، الکترولیز آب را به حباب‌های گاز هیدروژن و اکسیژن تبدیل می‌کند که این گازها خارج از سلول الکترولیز جمع می‌شوند. الکترولیز بدون غشا که به تازگی ابداع شده است از تشکیل حباب جلوگیری می‌کند و مستقیماً آب را به گاز تبدیل می‌کند.

این روش به طور موثر از یک اسید مایع یا سلول قلیایی با الکترودهای متخلخل "قابل تنفس"^۱ استفاده می‌کند. تجزیه آب الکترولیتی در سطح الکترودها رخ می‌دهد و گازهای تولید شده مستقیماً از طریق الکترودها به محفظه جمع‌آوری گاز وارد می‌شوند. همانند سایر سلول‌های الکترولیز، هیدروژن در الکتروکاتد و اکسیژن در الکتروآند ایجاد می‌شود. شکل ۶-۲ شماتیکی از عملکرد الکترولیز بدون غشا را نشان می‌دهد [۱].



شکل ۶-۲: اصول عملکرد الکترولیز بدون غشا

الکترودهای متخلخل در برابر گاز نفوذپذیر و در برابر آب نفوذناپذیر هستند. برای جلوگیری از ایجاد حباب‌های قابل انفجار اکسی هیدروژن (معمولاً برای جلوگیری از مخلوط شدن حباب‌های هیدروژن با حباب‌های اکسیژن) غشا مورد نیاز است. فقدان غشا امکان کار با الکترولایزرهای الکتریکی قابل تنفس در چگالی جریان پایین‌تر از الکترولایزرهای معمولی را فراهم می‌کند. از آنجایی که چگالی پایین جریان از راندمان بالای انرژی برخوردار است، الکترولایزرهای قابل تنفس می‌توانند با بازده بیش از ۹۰٪ کار کنند (شکل ۱۰-۱). در نتیجه، افت ولتاژ در سلول نیز کاهش می‌یابد (شکل ۹-۱) [۱].

^۱ Breathable

ویژگی دیگر فناوری الکتروود قابل تنفس که از نبود دیافراگم ناشی می‌شود، توانایی کار در دمای بالاتر از ۱۱۰ درجه سانتیگراد است. دیافراگم‌هایی که معمولاً استفاده می‌شوند در دمای بالاتر از ۱۱۰ درجه سانتیگراد خراب می‌شوند. با این حال، کار در محدوده ۱۱۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد به ویژه در الکترولیز آب جذاب است، زیرا بازده کاتالیزوری و عملکرد با افزایش دما به صورت غیرخطی افزایش می‌یابد. در صورتی که به یک سلول اجازه داده شود که خود را تا دمای عملیاتی بالاتر گرم کند، می‌توان میزان تولید هیدروژن آن سلول را افزایش داد. از این‌رو مدیریت حرارتی ساده‌تر می‌شود، زیرا ممکن است که به دستگاه‌های خنک کننده مانند چیلرها احتیاجی نباشد و یا اندازه آنها کاهش یابد [۱۰ و ۹۱].

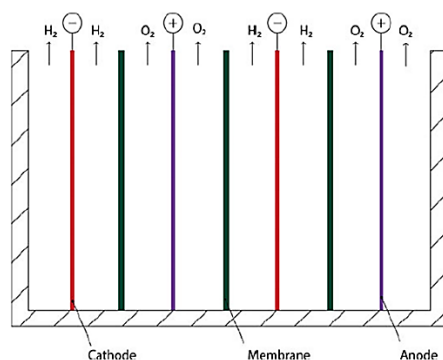
واحدهای الکترولیز بدون غشا را می‌توان با جریان‌های متناوب از منابع انرژی تجدیدپذیر نیز به کار گرفت. افزایش ناگهانی حجم حباب در الکترولیزهای معمولی آب ممکن است کاتالیزور را خرد کند، الکترولیت مایع را از سلول خارج کند یا حتی خطر ترکیدن را به دنبال داشته باشد. اما در مقابل، در یک الکتروود قابل تنفس، گاز تازه شکل گرفته مستقیماً به گاز موجود در پشت الکتروود می‌پیوندد. بنابراین، این فناوری جدید مزایای بسیار زیادی را از خود در برابر طرح‌های استاندارد سلول نشان می‌دهد. اما هر فناوری جدید باید در مقیاس بزرگ و عملی سنجیده و آزمایش شود.

۲-۳- طراحی بلوک/پشته الکترولیز

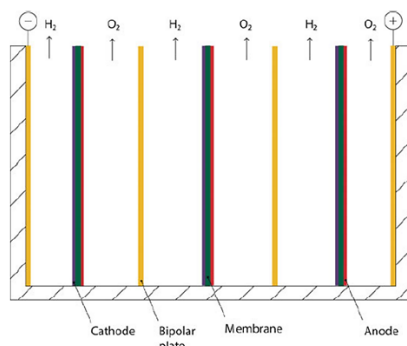
از آنجایی که میزان تولید گاز در سلول‌های الکترولیت منفرد محدود است، باید برای دستیابی به ظرفیت‌های بیشتر تعداد سلول‌ها را افزایش داد. برای این منظور، چندین سلول در یک طرح فشرده به یکدیگر متصل شده و یک پشته را تولید می‌کنند.

طراحی پشته تک‌قطبی: در طراحی تک‌قطبی، سلول‌های منفرد به طور موازی به یکدیگر متصل می‌شوند. در نتیجه وقتی سطح جریان زیاد باشد، ولتاژ سیستم کم است. مزیت این طرح این است که سلول‌های معیوب بدون تأثیر قابل توجه بر عملکرد سلول‌های دیگر از پشته خارج می‌شوند (شکل ۲-۷) [۹-۱۰].

طراحی پشته دوقطبی: از طرح پشته دوقطبی (شکل ۲-۸) برای افزایش ولتاژ سیستم یا ولتاژ ترمینال دسته و در نتیجه کاهش جریان ورودی استفاده می‌شود. در این حالت، صفحات بین نیم‌سلول‌های رو به آند از یک طرف و کاتد از طرف دیگر قرار می‌گیرند. به این صفحات صفحات دو قطبی گفته می‌شود. با استفاده از این روش می‌توان سلول‌های منفرد را به طور مستقیم و به صورت سری به یکدیگر متصل و دسته را ایجاد کرد. اما رفتار این دسته به سلول‌های منفرد آن بستگی دارد. اگر یکی از سلول‌ها خراب شود، باید کل پشته خاموش شود. این امر منجر به افزایش هزینه‌های نگهداری می‌شود [۹-۱۰].



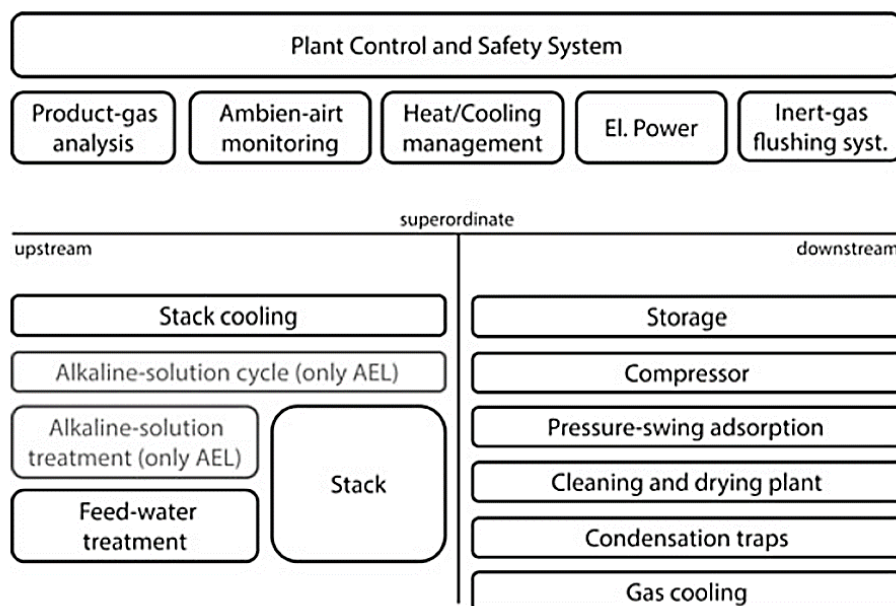
شکل ۷-۲: طراحی پشته تک قطبی



شکل ۸-۲: طراحی پشته دوقطبی

۲-۴- الکترولایزرها، تجهیزات الکترولیز و وسایل جانبی

پشته‌های که در قسمت قبلی توضیح داده شده، بخشهای اصلی در تجهیزات الکترولیز هستند. در اینجا اصطلاح "الکترولایزر" اساساً به دستگاهی گفته می‌شود که گازهای هیدروژن و اکسیژن را بوسیله انرژی الکتریکی و آب و با استفاده از "تجزیه آب الکتروشیمیایی" تولید می‌کند. برای راه‌اندازی کامل سیستم، به تعدادی سیستم جانبی نیز نیاز است. این سیستم‌های جانبی در بالادست و پایین دست سیستم اصلی قرار گرفته و به آن متصل می‌شوند. در اصل، بسیاری از سیستم‌های جانبی یا زیرسیستم‌ها برای الکترولیز قلیایی و PEM یکسان هستند. آنها در درجه اول از نظر طراحی سلول‌ها متفاوت هستند. همچنین الکترولیز PEM به مدار الکترولیت نیز نیاز ندارد. شکل ۹-۲ نمای کلی از اجزای تأسیسات الکترولیز را نشان می‌دهد [۷-۸].



شکل ۲-۹: نمای کلی از اجزای تاسیسات الکترولیز

۲-۴-۱- اجزای تجهیزات بالادست - آب و لیچ‌ها

آب مورد نیاز با استفاده از یک فرایند آسمز معکوس توسط بخشی از تأسیسات موجود در پشته تأمین می‌شود. برای تولید یک متر مکعب هیدروژن استاندارد به حدود ۰/۸ لیتر آب نیاز است. سطح آب در مدار لیچ توسط الکترولیت کاهش می‌یابد. این باعث می‌شود که یون‌های مضر و مواد جامد معلق نتوانند منبع لیچ را آلوده کنند. مدار لیچ از طریق جداکننده گاز برای گازهای هیدروژن و یا اکسیژن به گردش در می‌آید. به طور همزمان زمان، مدار لیچ برای خنک کردن سلول نیز به کار می‌رود [۸].

۲-۴-۲- اجزای تجهیزات پایین دست - آماده‌سازی گاز

گاز حاصله توسط جداکننده‌های گاز در مدار الکترولیت یا بوسیله الکترولیز PEM به طور مستقیم از پشته جدا می‌شود. با استفاده از کندانسور، گاز حاصل تا جایی سرد می‌شود که بتوان الکترولیت باقیمانده در گاز را متراکم و به مدار الکترولیت برگرداند.

برای خالص‌سازی گازهای بدست آمده، در یک سیستم تصفیه و خشک کننده، ابتدا اکسیژن باقیمانده با هیدروژن در یک کارتریج کاتالیزوری ترکیب شده و آب و بخار آب را تشکیل می‌دهند. سپس این آب خنک، متراکم و جدا می‌شود و در نتیجه خلوص هیدروژن ۹۹/۹٪ حجمی می‌شود. به این سطح از خلوص، هیدروژن ۳/۰^۱ نیز گفته می‌شود [۸].

^۱ Hydrogen 3.0

برای دستیابی به خلوص حتی بالاتر از ۹۹/۹۹٪ حجمی (هیدروژن ۵/۰)^۱، می توان با استفاده از تکنیک جذب سطحی با تناوب فشار، آب باقیمانده را بیشتر کاهش داد. با استفاده از کمپرسور گاز و ذخیره سازی، می توان حجم گاز بدست آمده را کاهش داد و گاز را در یک سطح فشار تعریف شده حفظ کرد [۸].

۲-۴-۳- سیستم های کنترل و تنظیم کننده

برای کارکرد ایمن، باید تجهیزات بوسیله گاز بی اثر مانند نیتروژن تغذیه شوند. این امر بدان علت است که در صورت نیاز به جلوگیری از انفجار، یک سیستم فلاشینگ می تواند تمام اجزای موجود حامل گاز در تجهیزات را با گاز بی اثر شستشو دهد. جهت تامین ایمن و مطمئن انرژی الکتریکی برای تجهیزات، باید از تجهیزات الکترونیک قدرت برای حفاظت از تجهیزات استفاده شود. به طور میانگین سالیانه کمتر از ۱۰٪ برق مورد استفاده در کل سیستم، توسط سیستم های جانبی مصرف می شود. تنها در مواردی تأمین هوای فشرده مورد نیاز است که برخی از اجزای تجهیزات مانند شیرآلات دارای طراحی پنوماتیک باشند. در این موارد سیستم های الکتریکی گزینه کارآمدتری هستند [۱۰ و ۱۷].

سیستم مدیریت حرارتی نیازهای گرمایش و سرمایش را برای مدار الکترولیت، خنک کننده گاز، تراکم آب، تصفیه گاز و فشرده سازی تنظیم می کند. یک سیستم آنالیز گاز و یک سیستم نظارت بر هوای محیط از اجزای اساسی سیستم الکترولیز هستند. یک فن آوری پیشرفته و استاندارد ویژگی های گازهای بدست آمده و هوای محیط را کنترل می کند و از همان ابتدا خطرات احتمالی را شناسایی می کند.

یک سیستم کنترل و ایمنی به عنوان یک سیستم کنترل فرآیند برای کل تأسیسات عمل می کند. همچنین خطاها را کنترل کرده و به اپراتور تجهیزات اطلاع می دهد. با استفاده از این سیستم، اپراتور می تواند وضعیت عملکرد تک تک اجزا را بررسی کرده، عملکرد را کنترل کند و در برابر خطاها واکنش نشان دهد.

۲-۵- مقایسه فن آوری های مختلف الکترولیز

در این بخش، فن آوری های الکترولیز که در قسمتهای قبلی مورد بررسی قرار گرفت مقایسه می گردد. جدول ۲-۱ این فن آوری ها و ویژگی های آنها را در کنار یکدیگر مقایسه می کند [۱۰ و ۱۷].

جدول ۲-۱: مقایسه فنی انواع روش های الکترولیز

نوع پارامتر یا متغیر	AEL	PEMEL	HTES
الکترولیت	مایع (KOH)	جامد (غشایی)	جامد (سرامیک)
دمای عملکرد (سانتیگراد)	40-90	20-100	700-1000

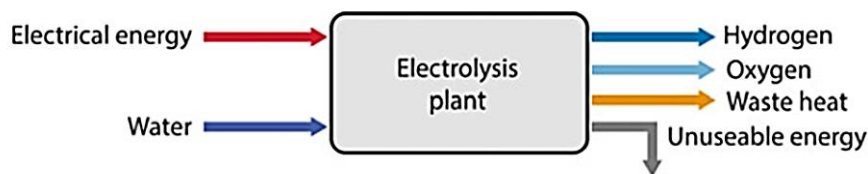
^۱ Hydrogen 5.0

نوع پارامتر یا متغیر	AEL	PEMEL	HTES
فشار (bar)	1-30	30-50	حدود 30
واکنش‌ها			
واکنش کاتد	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$
بار-حامل	OH^-	H^+	O^{2-}
واکنش آند	$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
راندمان (%)	62-82	67-82	65-82
طراحی پشته			
طراحی	دوقطبی، فیلتر فشرده	فیلتر فشرده	هیچ محصول تجاری موجود نیست
فضای فعال سلول	0.1-4 m ²	10-750 cm ²	بیش از 100 cm ²
چگالی جریان (A/cm ²)	0.2-0.45	بیش از 2.5	0.3-3
ولتاژ سلول (V)	کمتر از 2.4	کمتر از 2.2	موجود نیست
تعداد سلول در هر دسته	نهایتاً 700	کمتر از 120	موجود نیست
طراحی سیستم	مدار لیچ (KOH)، الکترونیک قدرت، جدا کننده گاز، فشرده‌سازی، پالایش	مشابه AEL، طراحی ساده سیستم، طراحی مقاوم در برابر فشار	در حال حاضر در حال برنامه‌ریزی است
نرخ تولید هیدروژن (m ³ /h)	1-760	0.01-30	در حال حاضر بزرگترین تاسیسات: 5.7 m ³ /h در توان 18kW
توان الکتریکی	5 kW-3.4 MW	0.5-160 kW	18 kW
زمان‌های بیکار شامل زمان تعمیرات (h/a)	20-30	10-20	موجود نیست
انرژی (kWh _{el} /m ³ H ₂)	4.5-7	4.5-7.5	3.2
نرخ بار جزئی (%)	20-100	0-100	موجود نیست
چگالی توان (W/cm ³)	نهایتاً 1	نهایتاً 4.4	
هزینه‌های سرمایه‌ای I ₀ (€/kW در سال ۲۰۱۴)	800-1500	2000-6000	
ساخت، تحویل	10% I ₀	10% I ₀	
تعمیرات، نگهداری، بیمه	I ₀ 4% در سال	I ₀ 4% در سال	
مزایا	ارزان برای تولید و خرید، تجربه عملیاتی گسترده، فن‌آوری اثبات شده	طراحی و فن‌آوری پردازش ساده از آنجا که به مدار الکترولیت نیاز نیست، ولتاژهای کم با استفاده از کاتالیزورهای فولاد ضد زنگ	ولتاژ سلول با بخار آب کمتر از ولتاژ سلول با آب مایع است، در دماهای بالاتر می‌توان گرما را به عنوان انرژی ورودی تأمین کرد.
معایب	پاک‌سازی لیچ مورد نیاز است، برای عملکرد دینامیک طراحی نشده است.	نیازهای گسترده به مواد، مواد گران قیمت	جداسازی بخار آب و هیدروژن در دمای بالا ممکن است یک مشکل باشد

۲-۶- افزایش راندمان با استفاده از گرمای اتلافی

۲-۶-۱- اصول اولیه

در الکترولیز آب گرمای اتلافی در فرآیند تولید می شود که می تواند در چرخه های گرمایی ادغام شود. در واقع گرمای اتلافی توسط فرآیندهای مختلف صنعتی تولید می شود. استفاده از این گرما اغلب ارزان و از نظر فنی ساده است. هنوز هم بیشتر گرمای اتلافی به راحتی توسط سیستم های خنک کننده به محیط بیرون انتقال می یابند. استفاده از گرمای اتلافی سیستم الکترولیز می تواند راندمان کلی آن را افزایش دهد. همچنین باعث بهبود بهره وری اقتصادی و کاهش انتقال CO_2 به محیط زیست گردد. از آنجایی که گرما باید دائماً از تأسیسات الکترولیز خارج شود، گرمای زائد تنها در صورتی می تواند در چرخه گرمایی ادغام شود که به طور دائم استخراج شود. علاوه بر هیدروژن و اکسیژن، گرمای اتلافی نیز محصولی از الکترولیز است که می تواند مورد استفاده قرار گیرد (شکل ۲-۱۰). اما به دلیل سطح دمای پایین، نمی توان از بخشی از گرمای اتلافی استفاده کرد. این مسئله در هنگام راه اندازی تأسیسات الکترولیز نیز صدق می کند [۱۷].



شکل ۲-۱۰: گرمای اتلافی به عنوان محصولی دیگر از سیستم الکترولیز

۲-۶-۲- اصول اولیه طراحی و مبانی محاسبات

سه جزء اصلی برای استفاده از حرارت اتلافی در الکترولیز مورد نیاز است. این اجزاء عبارتند از :

- سیستم لوله کشی با عایق حرارتی برای انتقال گرما
- پمپ خنک کننده برای گردش میعانات گرم
- یک مبدل حرارتی برای انتقال گرما

از آنجایی که این اجزاء تأثیر متقابل زیادی بر یکدیگر دارند، طراحی و بهره گیری بهینه از آنها بسیار مهم است.

۲-۶-۱- سیستم لوله کشی

سیستم لوله کشی سیالی را که انرژی را به صورت گرما (گرمای اتلافی) ذخیره می کند حمل می کند. عایق بندی مناسب جهت پایین نگه داشتن تلفات حرارتی، بسیار ضروری است. طرح ها و مواد مورد استفاده برای سیستم های لوله کشی بسیار متفاوت است. بعضی از سیستم ها حاوی لوله های عایق بندی شده و برخی دیگر حاوی دو لوله برای تغذیه

رفت و برگشت هستند که در غلاف عایقی محصور شده‌اند. مورد دوم از مواد عایق کمتری استفاده می‌کند و باعث صرفه‌جویی در فضا می‌شود. نزدیک نگه داشتن دو لوله در کنار یکدیگر باعث کاهش تلفات حرارتی در هنگام انتقال سیالات می‌شود. اما هزینه‌های بالا از معایب این سیستم است.

ابعاد سیستم لوله‌کشی بر دبی حجمی و در نتیجه سرعت جریان تأثیر می‌گذارد. دبی جرمی سیال $\dot{m}_{Fl}$ به گرمای اتلافی الکترولیز $\dot{Q}_{Fl}$ و اختلاف دمای بین لوله‌های رفت و برگشت ΔT_{Fl} بستگی دارد (رابطه (۹-۲) [۷-۸]).

$$\dot{m}_{Fl} = \frac{\dot{Q}_{El}}{c_{P,Fl} \cdot \Delta T_{Fl}} \quad ۹-۲$$

در رابطه فوق، $c_{P,Fl}$ ظرفیت حرارتی ویژه در یک فشار ثابت است.

انتخاب پهنای لوله (قطر اسمی) و مساحت سطح A_{Ri} مستقیماً بر دبی حجمی $\dot{V}_{Fl}$ و سرعت جریان c_{Fl} تأثیر می‌گذارد [۷-۸].

$$\dot{m}_{Fl} = \dot{V}_{Fl} \cdot \rho_{Fl} = A_{Ri} \cdot c_{Fl} \cdot \rho_{Fl} \quad ۱۰-۲$$

در رابطه فوق، ρ_{Fl} چگالی سیال عبوری از لوله است.

کاهش پهنای لوله موجب کاهش نیاز به فضای سیستم و مواد مورد استفاده می‌گردد. از طرفی این امر سبب افزایش سرعت جریان در لوله می‌گردد که از معایب آن است. در واقع سرعت جریان حدود ۰/۸ تا ۲/۰ متر بر ثانیه را می‌توان به عنوان سرعت استاندارد جریان فرض نمود.

تلفات گرمایی در تعیین راندمان سیستم لوله‌کشی ضروری است. تلفات گرمایی توسط اختلاف دمای سیستم لوله‌کشی و مقاومت حرارتی آن تعیین می‌شود. مقاومت حرارتی ناشی از موارد ذیل است :

- مقاومت در برابر انتقال حرارت از سیال به دیواره داخلی لوله،
- مقاومت در برابر انتقال حرارت لایه‌های جداگانه لوله R_{RS} ،
- مقاومت در برابر انتقال حرارت دیواره خارجی لوله به خاک R_E
- تعامل بین لوله‌های تغذیه و برگشت R_{VR}

از آنجایی که مقاومت انتقال حرارت در دیواره داخلی سیستم لوله‌کشی اثر ناچیزی دارد و محاسبه آن پیچیده است، می‌توان آن را نادیده گرفت. مقاومت در برابر انتقال حرارت لایه‌های جداگانه لوله R_{RS} به ابعاد هندسی و همچنین مواد استفاده شده و رسانایی آنها λ_1 و λ_2 و ... بستگی دارد. مقاومت R_{RS} را می‌توان برای یک لوله با دو لایه با استفاده از رابطه (۱۱-۲) محاسبه کرد [۷-۸].

$$R_{RS} = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \left(\frac{\ln \frac{d_{a1}}{d_{a2}}}{\lambda_1} + \frac{\ln \frac{d_{a2}}{d_{a1}}}{\lambda_2} \right) \quad ۱۱-۲$$

همان طور که در رابطه (۱۲-۲) نشان داده شده است، علاوه بر هدایت گرمایی خاک λ_E عمق دفن شدن لوله در خاک h_m و قطر خارجی لوله d_{a2} ، مقاومت R_E را تعیین می کنند [۷-۸].

$$R_E = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \lambda_E} \cdot \ln \frac{4 \cdot h_m}{d_{a2}} \quad ۱۲-۲$$

تعامل بین لوله های تغذیه و برگشت R_{VR} نیز به طور قابل توجهی به تلفات حرارتی سیستم لوله کشی کمک می کند (رابطه (۱۳-۲)). فاصله محوری a بین مراکز لوله های تغذیه و برگشت نیز تاثیر زیادی بر تلفات حرارتی دارد [۷-۸].

$$R_{VR} = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{1}{2 \cdot \lambda_E} \cdot \ln \left(1 + \frac{4 \cdot h_m^2}{a^2} \right) \quad ۱۳-۲$$

دمای متوسط موثر T_m آخرین مقدار مورد نیاز برای تعیین تلفات گرمایی سیستم لوله کشی Q_{RS} است (رابطه (۱۴-۲)). این دما با استفاده از میانگین دمای لوله تغذیه T_{VI} و لوله برگشت T_{RI} و همچنین دمای خاک T_E محاسبه می شود [۷-۸].

$$T_m = \frac{T_{VI} + T_{RI}}{2} - T_E \quad ۱۴-۲$$

رابطه ۱۴-۲ تلفات حرارتی سیستم لوله کشی Q_{RS} را نشان می دهند، جایی که طول کل لوله کشی l برای سیستم نیز در نظر گرفته می شود [۷-۸].

$$Q_{RS} = \frac{T_m \cdot l}{R_{VR} + R_E + R_{RS}} \quad ۱۵-۲$$

۲-۲-۶-۲- پمپ خنک کننده

پمپ خنک کننده منبع تامین دبی حجمی مورد نیاز از خنک کننده است. همچنین موجب جبران افت فشار در سیستم لوله کشی و مبدل حرارتی می شود. تلفات انرژی ناشی از فرآیندهای برگشت ناپذیر (به عنوان مثال اصطکاک) در سیستم لوله کشی، خود را به صورت تلفات فشار ΔP_{VRS} نشان می دهند. این تلفات فشار را می توان با اطمینان از ابعاد شناخته شده (d_{RS} و l_{RS}) و مشخصات سیستم لوله کشی تخمین زد. همچنین این تلفات تا حدی توسط خصوصیات سطح سیستم لوله کشی λ_{Rau} در دیواره داخلی و تعداد اتصالات زانویی در لوله ها $\sum \xi$ تعیین می شود. از طرفی مربع سرعت جریان سیال C_{FI} نیز برای محاسبات مورد نیاز است [۱۸]:

$$\Delta P_{VRS} = \left(\lambda_{Rau} \cdot \frac{l_{RS}}{d_{RS}} + \sum \xi \right) \cdot \rho_{Fl} \cdot \frac{C_{FI}^2}{g} \quad ۱۶-۲$$

این معادله فقط برای مایعات غیرقابل فشرده‌سازی معتبر است. در این حالت معمولاً از آب به عنوان خنک‌کننده استفاده می‌شود.

افت فشار سیستم لوله‌کشی H_{VRS} مستقیماً از تلفات فشار محاسبه می‌شود (رابطه ۱۷-۲) و یک پارامتر اصلی برای طراحی پمپ است [۱۸و۱]:

$$H_{VRS} = \Delta P_{VRS} \cdot \frac{\rho_{Fl}}{g} \quad ۱۷-۲$$

تلفات فشار از دو طریق بر مبدل حرارتی تأثیر می‌گذارد:

- وقتی تلفات فشار خیلی کم است، جریان آرام درون مبدل حرارتی ایجاد می‌شود و تلفات حرارتی را افزایش می‌دهد.

- اگر تلفات فشار بسیار زیاد باشد، بار پمپ خنک‌کننده نیز بیشتر است و منجر به مصرف انرژی بیشتر می‌گردد. محاسبه دقیق و علمی تلفات فشار در مبدل حرارتی فرآیندی کاملاً دقیق و پیچیده است. سطوح افت فشار را می‌توان از سازنده دریافت کرد، یا آنها را می‌توان بر اساس توان، اصول عملکرد و اندازه مبدل حرارتی استفاده شده تخمین زد. تلفات کلی فشار $\Delta P_{V,ges}$ از طریق افت فشار در سیستم لوله‌کشی $\Delta P_{V,RS}$ و مبدل حرارتی $\Delta P_{V,WT}$ با استفاده از رابطه (۱۸-۲) محاسبه می‌شود [۱۸و۱].

$$\Delta P_{Vges} = \Delta P_{VRS} + \Delta P_{VWT} \quad ۱۸-۲$$

همراه با افت فشار کلی $\Delta P_{V,ges}$ ، دبی حجمی مورد نیاز V_{Fl} و بازده پمپ خنک‌کننده، میزان مصرف برق پمپ‌های خنک‌کننده، $P_{el,p}$ را تعیین می‌کنند [۱۸و۱].

$$P_{elP} = \frac{V_{Fl} \cdot \Delta P_{Vges}}{\eta_p} \quad ۱۹-۲$$

۲-۶-۳- مبدل حرارتی

مبدل حرارتی انرژی ذخیره شده در سیال را به صورت گرمای اتلافی الکترولیز به یک محیط خنک‌تر منتقل می‌کند. این فرآیند به طیف وسیعی از دستگاه‌ها نیاز دارد. اصول کار و طراحی این دستگاه‌ها ممکن است به میزان قابل توجهی متفاوت باشد. در حال حاضر، سه طرح اساسی برای مبدل حرارتی وجود دارد:

- ریژنراتورها^۱: گرما به یک محیط ذخیره‌سازی منتقل می‌شود و در زمان بعدی آزاد می‌شود.
- ترکیب مایعات: مایع گرم مستقیماً با مایع دیگر مخلوط می‌شود تا آن را گرم کند.

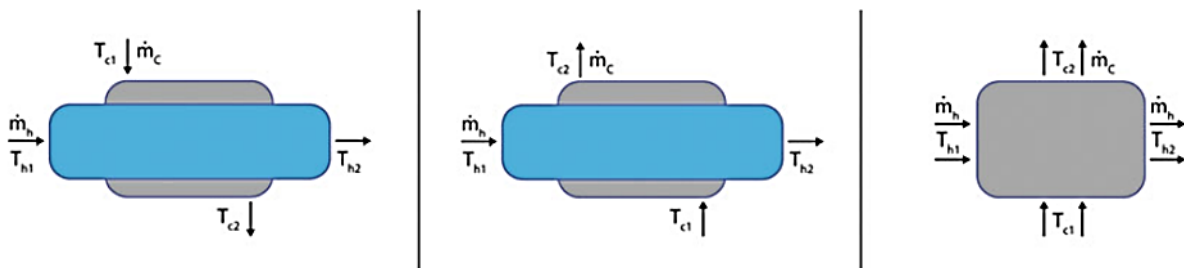
^۱ Regenerators

- ریکوپراتورها^۱: گرما به یک بخش منتقل می شود که بلافاصله آن را به یک مایع سرد منتقل می کند.

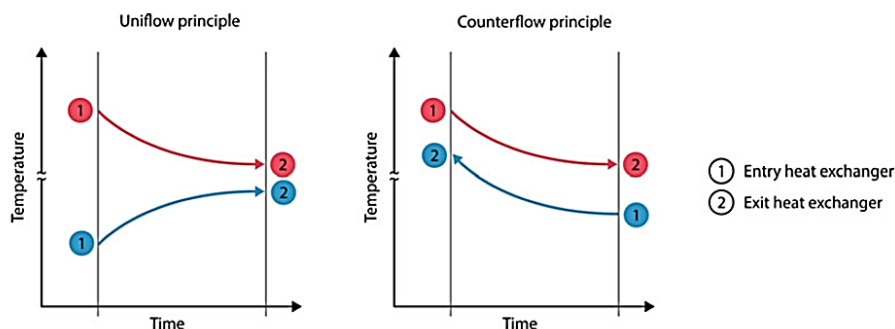
ریکوپراتور متداول ترین طرح برای مبدل حرارتی است. با استفاده از این طرح می توان کنترل جریان را به سه دسته اصلی تقسیم کرد (شکل ۲-۱۱). انواع مختلف کنترل جریان بسته به نوع کاربرد آنها دارای ویژگی های مختلف و همچنین مزایا یا معایب مختلفی هستند. در مقایسه با اصل همسویی، استفاده از اصل جریان ناهمسویی یا متقابل^۲ میزان سطح مورد نیاز برای انتقال گرما را به میزان قابل توجهی کاهش می دهد. علاوه بر این، استفاده از مبدل حرارتی جریان متقابل باعث می شود که سیال گرم به سطح پایین تری خنک شود (شکل ۲-۱۲) [۱].

شکل ۲-۱۲ منحنی های دمای جریان های سرد و گرم را بر اساس اصل همسویی و اصل جریان مقابل نشان می دهد. به منظور سادگی، می توان فرض کرد که در یک مبدل حرارتی ایده آل، حرارت آزاد شده جریان کلی Q به مایع سرد منتقل می شود. ظرفیت های حرارتی $C_{p,h}$ و $C_{p,c}$ جریان های نیز از عوامل اصلی هستند (رابطه ۲-۲۰). در اینجا علامت c مخفف جریان سرد و h برای جریان گرم است [۱].

$$\dot{Q} = \dot{m}_h \cdot c_{ph} \cdot \Delta T_h = \dot{m}_c \cdot c_{pc} \cdot \Delta T_c \quad 2-20$$



شکل ۲-۱۱: انواع کنترل جریان در مبدل های حرارتی



شکل ۲-۱۲: منحنی دما در مبدل های حرارتی با استفاده از اصل همسویی و اصل جریان متقابل

^۱ Recuperators

^۲ Counterflow Principle

اختلافات دمایی ΔT_h و ΔT_c را می‌توان از دمای ورودی T_{h1} و T_{c1} و دمای خروجی T_{h2} و T_{c2} مبدل حرارتی (روابط ۲۱-۲) و (۲۲-۲) تعیین کرد [۱]

$$\Delta T_h = T_{h2} - T_{h1} \quad 21-2$$

$$\Delta T_c = T_{c2} - T_{c1} \quad 22-2$$

در بسیاری از کاربردها، از سیال یکسانی برای مدار گرم و سرد استفاده می‌شود، یعنی ظرفیت گرمایی آنها نیز یکسان است. دبی‌های جرمی در مدارهای سرد و گرم هنوز متفاوت است. در نتیجه میانگین اختلاف دما با استفاده از رابطه (۲۳-۲) به صورت لگاریتمی ΔT_{log} تعیین می‌شود [۸ و ۱۰].

$$\Delta T_{log} = \frac{\Delta T_h - \Delta T_c}{\ln \frac{\Delta T_h}{\Delta T_c}} \quad 23-2$$

سطح انتقال حرارت A مورد نیاز مبدل حرارتی، یک پارامتر کلیدی است (رابطه ۲۴-۲). این پارامتر تا حد زیادی اندازه و قیمت مبدل حرارتی را تعیین می‌کند [۸ و ۱۰].

$$A = \frac{Q}{k \cdot \Delta T_{log}} \quad 24-2$$

که در رابطه فوق k ضریب انتقال حرارت است.

محاسبه دقیق تلفات فشار ΔP_{WT} یک فرآیند بسیار پیچیده است. این محاسبات بسته به اینکه مبدل حرارتی از کدام اصل استفاده می‌کند نیز متفاوت است. تلفات فشار را می‌توان به طور تقریبی با استفاده از رابطه (۲۵-۲) محاسبه کرد [۸ و ۱۰].

$$\Delta P_{WT} = \sum \xi \cdot \frac{\rho_{Fl}}{2} \cdot c^2 \quad 25-2$$

در رابطه فوق ρ_{Fl} چگالی جریان، $\sum \xi$ طراحی هندسی و c سرعت جریان در مبدل حرارتی است.

۲-۶-۳- تلفیق گرمای اتلافی

گرمای حاصل از الکترولیز پس از تلف شدن در سیستم لوله‌کشی و مبدل حرارتی را می‌توان در محدوده‌ای از سیستم‌های گرمایشی یا چرخه‌های گرما مجدداً مورد استفاده قرار داد. در درجه اول، سه عامل چگونگی تلفیق گرمای اتلاف شده را تعیین می‌کنند:

- فرآیند الکترولیزی مورد استفاده یا سطح دمای طبیعی.

- نزدیکی محل تأسیسات به یک ورودی گرمایی مناسب

- گزینه های تلفیق در محل تأسیسات

فرآیندهای الکترولیز شرح داده شده، از نظر محدوده دما و سطح توسعه بسیار متفاوت هستند (جدول ۲-۲). فرآیند AEL رایج ترین و اقتصادی ترین فرآیند است، اما کمترین محدوده دما را دارد. در نتیجه گزینه های کاربردی برای تلفیق گرمای اتلاف شده نیز محدود است. به طور کلی، سطح دمای الکترولیز باید به طور قابل توجهی بالاتر از سطح دمای چرخه گرمایی باشد. معیار دیگر نزدیک بودن محل تأسیسات به یک ورودی گرمایی مناسب است. چرا که انتقال در مسافت های طولانی هزینه های بالای سرمایه گذاری و تلفات بالا را به همراه دارد [۷-۹].

گزینه های تلفیق در محل تأسیسات در درجه اول تعیین می کند که کدام سیستم گرمایی از طریق گرمای اتلاف شده از الکترولیز تأمین می شود. جدول ۳-۲ نمونه هایی از گرماگیرها^۱ را ذکر کرده است. موارد استثنا ممکن است تأسیسات عمومی یا مصرف کنندگان مشابه با نیازهای گرمایشی زیادی باشند که سطح دما برای آنها از اهمیت ثانویه برخوردار است. به عنوان مثال می توان به استخرهای شنا، بیمارستان ها یا اماکن تولیدی که به سطح دمای پایین نیاز دارند اشاره کرد [۷-۹].

جدول ۲-۲: سطح دما و مراحل توسعه برای سه فرایند الکترولیز رایج

فرآیند الکترولیز	محدوده دما (درجه سانتیگراد)	سطح توسعه
AEL	۴۰-۹۰	بالا
PEM	۲۰-۱۰۰	متوسط
HTES	۷۰۰-۱۰۰۰	پایین

جدول ۳-۲: لیست گرماگیرهای احتمالی برای گرمای اتلاف شده از تأسیسات الکترولیز

گزینه تلفیق	سطح دما (درجه سانتیگراد)
گرمایش ناحیه ای ^۲	تغذیه
	برگشت
گرمایش محلی ^۳	تغذیه
	برگشت
تأسیسات عمومی	متغیر بر اساس نوع تأسیسات

^۱ Heat-Sink

^۲ District Heating

^۳ Local Heating

بخش تولید	بالای ۱۰۰
-----------	-----------

۲-۴-۶-۲- اثرات استفاده از گرمای اتلاف شده

۲-۴-۶-۲-۱- افزایش راندمان کلی

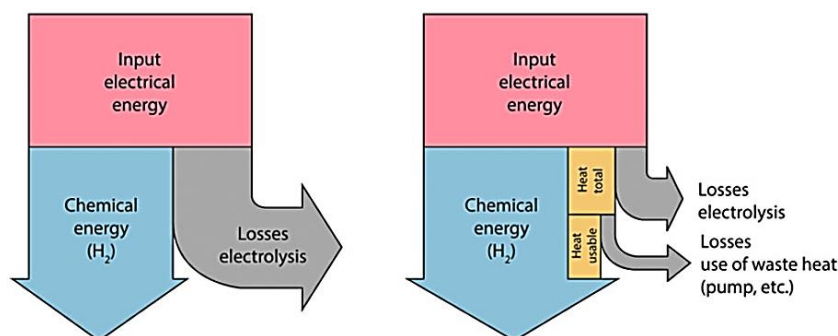
هنگامی که از گرمای اتلافی الکترولیز استفاده شود، راندمان کلی سیستم به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. راندمان تأسیسات الکترولیز بدون استفاده از گرمای اتلافی $\eta_{without}$ است، جایی که انرژی الکتریکی تغذیه شده $P_{el,in}$ به عنوان ورودی و محتوای انرژی هیدروژن تولید شده به عنوان خروجی تعریف می‌شود. این خروجی با تولید ساعتی $\dot{m}_{H_2}$ هیدروژن و ارزش گرمایی ناخالص H_{sH_2} آن تعیین می‌شود (رابطه (۲-۲۶)) [۸-۱۰].

$$\eta_{without} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{sH_2}}{P_{el,in}} \quad ۲۶-۲$$

گرمای اتلافی فرایند یا $\dot{Q}_{use}$ بیش از تلفات حرارتی در سیستم لوله‌کشی $\dot{Q}_{RS}$ و مصرف برق پمپ خنک کننده $P_{el,p}$ است. این بدان معنی است که همانطور که در نمودارهای سانکی^۱ در شکل ۲-۱۳ نشان داده شده است، بازده کلی η_{with} الکترولیز را می‌توان افزایش داد (رابطه (۲-۲۷)) [۸-۱۰].

$$\eta_{with} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot H_{sH_2} + \dot{Q}_{use} - \dot{Q}_{RS}}{P_{el,in} + P_{el,p}} \quad ۲۷-۲$$

نمودارهای سانکی در شکل ۲-۱۳ به وضوح افزایش کارایی تأسیسات الکترولیز را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۳: دیاگرام‌های سانکی برای تأسیسات الکترولیز با استفاده و بدون استفاده از گرمای اتلافی

۲-۴-۶-۲-۲- راندمان اقتصادی

در درجه اول سه عامل راندمان اقتصادی استفاده از گرمای اتلافی را تعیین می‌کنند:

^۱ Sankey

- تعداد ساعت های بار کامل در سال
 - منبع برق مورد استفاده توسط الکترولیز
 - مقدار گرمایی که در سال استخراج می شود
- مقدار گرمای استخراج شده در سال W به وسیله رابطه (۲-۲۸) از توان حرارتی $\dot{Q}_{use}$ و تعداد ساعات بار کامل الکترولیز t_{FLH} تعیین می شود [۱۰-۸].

$$W = \dot{Q}_{use} \cdot t_{FLS} \quad ۲۸-۲$$

۲-۷- جمع بندی و نتیجه گیری

در این فصل از ضابطه فناوری ذخیره ساز الکترولیز معرفی بررسی و گردید. مباحث این فصل شامل اصول کلی این فناوری، سلول الکترولیز، طراحی بلوک/پشته الکترولیز، الکترولایزرها، تجهیزات الکترولیز و وسایل جانبی، مقایسه فناوری های مختلف الکترولیز و افزایش راندمان با استفاده از گرمای اتلافی بود.

فصل ۳

فناوری ذخیره سازی، متاناسیون و

سنتز شیمیایی

مقدمه

در این فصل از ضابطه به بررسی فناوری ذخیره سازی، متاناسیون و سنتز شیمیایی پرداخته می شود. مروری بر متان به عنوان منبع انرژی، منابع PtX و CO₂، متاناسیون^۱ شیمیایی، متاناسیون بیولوژیکی، سنتز متانول و فرایند FT مباحثی هستند که این فصل پوشش می دهد.

۳-۱- مروری بر مشخصات متان به عنوان منبع انرژی

۳-۱-۱- بررسی اجمالی

با استفاده از CO₂، هیدروژنی که به صورت الکترولیتی تولید شده است می تواند به هیدروکربن های مایع یا گازی تبدیل شود. فن آوری هایی که در این مرحله بیشتر استفاده می شوند عبارتند از [۱۶-۱۱]:

- متاناسیون
 - سنتز متانول
 - فرآیند فیشر-تروپش (فرآیند FT^۲)
- فناوری های ذکر شده در بالا باعث می شود که هیدروژن با سهولت بیشتری ذخیره، انتقال و استفاده شود. دو نوع متاناسیون وجود دارد [۱۶-۱۱]:
- متاناسیون ترموشیمیایی یا شیمیایی (متاناسیون کاتالیزوری، یا هیدروژناسیون کاتالیزوری CO یا CO₂)
 - متاناسیون بیولوژیکی

اصطلاح "متاناسیون کاتالیزوری" اغلب به عنوان مترادف متاناسیون شیمیایی (گرمایی) استفاده می شود. اما از آنجایی که متاناسیون بیولوژیکی بر اساس همان اصل استوار است و آنزیم ها ذاتاً حاوی کاتالیزور هستند، برای شفافیت، متاناسیون شیمیایی (گرمایی) باید از متاناسیون بیولوژیکی متمایز شود. علاوه بر این، فرآیندهای ترموشیمیایی معمولاً در دمای بالاتر از ۷۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می افتند که در مورد متاناسیون چنین نیست. به همین دلیل متاناسیون ترموشیمیایی، "متاناسیون شیمیایی" نامیده می شود [۱۶-۱۱].

^۱ Methanation

^۲ Fischer-Tropsch

۳-۱-۲- گاز طبیعی به عنوان منبع انرژی

گاز طبیعی عمدتاً از جنس متان است. از این گاز برای تأمین انرژی در صنایع شیمیایی استفاده می‌شود. همچنین از گاز طبیعی به عنوان پایه‌ای برای طیف وسیعی از مواد شیمیایی استفاده می‌شود. به عنوان مثال، متان می‌تواند با استفاده از یک فرآیند سنتز به هیدروکربن‌هایی با زنجیره بالاتر مانند متانول تبدیل شود.

متان ساده‌ترین ترکیب در گروه آلکان^۱ است و دارای فرمول مولکولی CH_4 است. آلکان‌ها را پارافین یا هیدروکربن‌های اشباع شده نیز می‌نامند. آلکان‌ها فقط از اتم‌های کربن و هیدروژن تشکیل شده‌اند. آلکان‌ها ترکیبات غیر قطبی هستند و در نتیجه خیلی کم با ترکیبات قطبی مانند آب مخلوط می‌شوند. در مقایسه با سایر هیدروکربن‌ها، متان و تمام آلکان‌ها از نظر شیمیایی نسبتاً بی‌اثر هستند. اما این گاز به عنوان سوخت، همچنان از ویژگی‌های بسیار خوبی برخوردار است (جدول ۱-۳) [۱۲].

متان در دمای اتاق به صورت گاز است. نقطه جوش متان حدود -161°C درجه سانتیگراد و نقطه ذوب آن حدود -183°C درجه سانتیگراد است. چگالی انرژی گرانشی آن 13.9 kWh/kg است، حدود سه برابر کمتر از هیدروژن (33.3 kWh/kg). اما چگالی انرژی حجمی آن بیش از سه برابر هیدروژن است و آن را به یک منبع انرژی عالی تبدیل کرده است [۱۲].

جدول ۱-۳: مشخصات کلیدی متان

متان	CH_4
چگالی گاز در دمای صفر درجه سانتیگراد و فشار یک bar	0.7175 kg/m^3
جرم مولی	16.043 kg/kmol
نقطه بحرانی	$T=190.555 \text{ K}, p=45.99 \text{ bar}, \rho=0.162826 \text{ kg/L}$
نقطه سه گانه ^۲	$T=90.68 \text{ K}, \rho=0.1174 \text{ kg/L}$
نقطه جوش در فشار یک bar	$T=111.63 \text{ K}, \rho=0.4226 \text{ kg/L}$
ظرفیت گرمایی ویژه در دمای صفر درجه سانتیگراد	2.156 kJ/(kg.K)
هدایت گرمایی در دمای 25°C درجه سانتیگراد و فشار یک bar	$338.9 \times 10^{-4} \text{ W/(mK)}$
حداقل ارزش گرمایی ویژه در دمای صفر درجه سانتیگراد و فشار یک bar	9.97 kWh/m^3
حداکثر ارزش گرمایی ویژه در دمای صفر درجه سانتیگراد و فشار یک bar	11 kWh/m^3
هزینه تولید متان فسیلی	2.5 ct/kWh
هزینه تولید متان تجدید پذیر (wind/gas)	$4-50 \text{ ct/kWh}$

^۱ Alkane

^۲ Triple Point

متان دارای مزایای زیر است [۱۱-۱۶].

- ویژگی های مناسب به عنوان گاز قابل احتراق یا منبع انرژی
- چگالی انرژی حجمی بالا (سه برابر در مقایسه با هیدروژن)
- از نظر شیمیایی بی اثر به ویژه در مقایسه با سایر هیدروکربنها
- قابل تبدیل به هیدروکربن های دیگر با زنجیره بالاتر

۳-۲- منابع CO₂، PtX Power-to X

فناوری های مختلف ذخیره سازی مانند PtG، PtL و PtC^۱ به CO₂ احتیاج دارند. اگر هیچ CO₂ فسیلی توسط فرآیندی آزاد نشود، پس استفاده از CO₂ در آن فرآیند به طور کلی از نظر مخاطرات آب و هوا بی اثر است [۱۱-۱۶].

جدول ۳-۲: منابع CO₂ استفاده شده برای متاناسیون و سایر سنتزها

منبع	دسته بندی	فرآیند نمونه
CO ₂ اتمسفری	کربن سبز	جداسازی از هوا با استفاده از الکترودیالیز ^۲ یا جذب
CO ₂ بیوژنیک	کربن سبز	جداسازی از بیوگاز
CO ₂ فسیلی	کربن سیاه	جداسازی از گازهای خارج شده از دودکش نیروگاه ها، کارخانجات سیمان و صنایع فولاد
CO ₂ بازیافتی	کربن سبز	احتراق گاز از نظر مخاطرات آب و هوا بی اثر (بیوگاز و wind/gas) در نیروگاه های گازی سپس جداسازی از گاز دودکش و در ادامه بازیافت CO ₂ برای ذخیره سازی انرژی

۳-۳- متاناسیون شیمیایی

در سال ۱۹۰۲، پاول ساباتیئر^۳ شیمیدان فرانسوی، کشف خود از تبدیل کاتالیزوری CO₂ به متان را منتشر کرد. در نتیجه این واکنش شیمیایی واکنش Sabatier نامیده می شود [۱۴ و ۱].

۳-۳-۱- دستیابی به متاناسیون CO

دستیابی به موفقیت صنعتی در متاناسیون CO، بحران نفتی دهه ۱۹۷۰ را متوقف کرد، زمانی که قیمت نفت به سرعت افزایش یافت. از آنجایی که قیمت گاز طبیعی با قیمت نفت همراه بود، قیمت گاز طبیعی نیز به طور همزمان

^۱ Power-to-Chemicals

^۲ Electrodialysis

^۳ Paul Sabatier

افزایش چشمگیری یافت. افزایش چشمگیر قیمت انرژی باعث کاهش سرعت اقتصادی کشورهای صنعتی شد. این امر منجر به گسترش انرژی هسته‌ای و همچنین تأسیس آژانس بین‌المللی انرژی IEA^۱ در پاریس شد [۱۴و۱۵]. هدف آژانس تولید گاز طبیعی مصنوعی (SNG^۲) از ذغال سنگ (گاز طبیعی جایگزین نیز نامیده می‌شود) بود. از آنجایی که ذغال سنگ در مقایسه با سایر منابع انرژی بسیار ارزان بود، در درجه اول از ذغال سنگ قهوه‌ای^۳ استفاده می‌شد. از طرفی کشورهای صنعتی منابع داخلی زیادی از این ذغال سنگ داشتند و قیمت آن تحت تأثیر نوسانات قیمت نفت خام و گاز طبیعی نبود. در واقع SNG در مقیاس صنعتی از ذغال سنگ قهوه‌ای با استفاده از متاناسیون CO تولید شد. مخلوط گاز تولید شده دارای محتوای متان نسبتاً کمی است. ابتدا این گاز تصفیه و سپس وارد شبکه گاز می‌شود [۱۴-۱۶].

۳-۳-۲- دستیابی به متاناسیون CO₂

مطالعات مختلفی که در دهه ۱۹۹۰ و ۲۰۰۰ در آلمان انجام شد، نشان داد که سیستم‌های مبتنی بر انرژی تجدیدپذیر در آینده به ذخیره‌سازی گسترده‌ای نیاز خواهد داشت و این نیازها یا با ذخیره‌سازی تأسیسات آب در اسکاندیناوی یا حفره‌های زیرزمینی هیدروژن تأمین می‌شود. علی‌رغم کشف اولیه آن در فرانسه در سال ۱۹۰۲، استفاده از متاناسیون CO₂ خیلی دیرتر مورد مطالعه قرار گرفت. در دهه ۱۹۹۰، ژاپن اولین تأسیسات متان‌سازی CO₂ را در شرایط آزمایشگاهی ساخت. ژاپن کشوری پرجمعیت و دارای منابع داخلی محدود بود و بنابر این تحقیق در مورد نیروگاه‌های گاز مایع (LNG^۴) را در دستور کار خود قرار داده بود. آلمان در اوایل سال ۲۰۰۰ شروع به بررسی متاناسیون CO₂ در رابطه با پیل‌های سوختی کرد. در سال ۲۰۰۶، در مرکز تحقیقات انرژی خورشیدی و هیدروژن، کاربرد واکنش Sabatier در ذخیره‌سازی انرژی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. امروزه، متاناسیون CO₂ یکی از مولفه‌های اساسی سیستم‌های انرژی پایدار تلقی می‌شود [۱۴-۱۶].

۳-۳-۳- اصول پایه و مفاهیم متاناسیون شیمیایی

۳-۳-۳-۱- واکنش‌های شیمیایی

در متاناسیون شیمیایی، دو واکنش تعادل برگشت‌پذیر رخ می‌دهد:

- واکنش تغییر آب و گاز

^۱ International Energy Agency

^۲ Synthetic Natural Gas

^۳ Lignite Coal

^۴ Liquid Natural Gas

- متاناسیون CO

اولین واکنش شیمیایی، CO₂ واکنش پذیر بسیار ضعیف را جدا می کند و این واکنش مقدم بر واکنش متاناسیون است (رابطه (۱-۳)). در واقع هیدروژناسیون مستقیم CO₂ نیز یک گزینه است، اما به ندرت استفاده می شود [۱۵-۱۶].



واکنش شیمیایی دوم، واکنش اصلی است که باعث هیدروژناسیون CO می شود (رابطه (۲-۳)) [۱۵-۱۶].



در نتیجه، واکنش کامل برای متاناسیون CO₂ به صورت رابطه (۳-۳) می باشد [۱۵-۱۶].



واکنش Sabatier در جهت معکوس به عنوان تبدیل بخار گاز طبیعی شناخته می شود و رایج ترین فرآیند تولید هیدروژن است. واکنش کامل (رابطه (۳-۳)) بسیار گرمازا است. در نتیجه مدیریت حرارتی قابل اطمینان برای حذف انرژی آزاد شده برای حفظ واکنش متاناسیون در دامنه دمایی مناسب و تغییر تعادل واکنش به سمت متان بسیار مهم است. گاهی از کاتالیزورها برای کاهش دمای این واکنش استفاده می شود. مواد مختلفی نظیر نیکل، روتنیم^۱، رودیم^۲، پلاتین، آهن و کبالت واکنش را تسریع می کنند. نیکل به دلیل در دسترس بودن و فعالیت قابل توجه در واکنش و همچنین قیمت پایین، بهترین انتخاب برای این فرآیند است. همه کاتالیزورها به ناخالصی های گاز و مواد کمیاب بسیار حساس هستند. آنها به ویژه به گوگرد در ترکیباتی مانند H₂S یا COS و همچنین به گوگرد آلی، کلر و فلزات سنگین حساس هستند. از آنجایی که این ناخالصی ها کاتالیزورها را غیرفعال می کنند، متاناسیون شیمیایی نیاز به تصفیه مناسب گاز دارد.

۳-۳-۳-۲- الزامات منبع CO₂ برای متاناسیون شیمیایی

در متاناسیون شیمیایی، دو شرط اصلی برای منبع CO₂ عبارتند از [۱۴-۱۶]:

- منبع باید از درجه خلوص مشخصی برخوردار باشد.

- منبع باید مقدار گاز مورد نیاز را در بازه زمانی مشخص تأمین کند.

خلوص منبع CO₂ بسیار مهم است، زیرا آلاینده هایی مانند گوگرد باعث تخریب کاتالیزورها می شوند و ممکن است در بعضی موارد راکتور را غیرفعال کنند. واکنش متاناسیون نیاز به چنین خلوصی را بیشتر می کند.

^۱ Ruthenium

^۲ Rhodium

۳-۳-۳-۳ استفاده از گرمای تلف شده

استفاده از گرمای اتلاف شده می‌تواند به طور قابل توجهی راندمان را افزایش و هزینه‌ها و تاثیر کربن حاصل از متان را کاهش دهد. گرمای اتلافی توسط PEM و یا AEL در بالادست تولید می‌شود. این گرما را می‌توان توسط یک گرمابر^۱ دمای پایین استفاده کرد. در حالت کلی گرمای اتلافی شامل گرمای اتلافی با کالری کم حاصل از الکترولیز و گرمای اتلافی با کالری بالا حاصل از متاناسیون است.

از گرمای اتلافی می‌توان برای طیف وسیعی از کاربردها استفاده کرد [۱۶-۱۳]:

- تامین بخار برای HTEL

- تصفیه گاز

- تولید برق برای مصارف داخلی (الکترولیز) یا خارجی

- گرمایش ناحیه‌ای و محلی

انرژی به صورت گرما برای طیف گسترده‌ای از فرآیندهای فنی و شیمیایی مورد نیاز است. به عنوان مثال، پردازش گازهای مختلف حاصله که در حالت ایده‌آل باید همزمان انجام شود. همچنین گرمای زائد تولید شده دارای دمای کافی برای تولید برق است. از نظر تئوری می‌توان از یک سیستم توربین بخار معمولی برای این منظور استفاده کرد. این فناوری هنوز در حال توسعه آزمایشی است، اما مطالعات نشان داده که راندمان حدود ۲۰ درصد افزایش می‌یابد.

۳-۳-۴ راکتور مورد استفاده در متاناسیون

در واقع متاناسیون حالت خاصی از فرآیند FT است و تقریباً هیچ خطری از نظر رشد زنجیره‌ای ندارد. در نتیجه، راکتور و مفاهیم مربوطه نیز بسیار شبیه به راکتور و مفاهیمی هستند که در فرآیند FT مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۳-۳-۴-۱ دفع گرمای اتلاف شده-جلوگیری از نقاط داغ

متاناسیون شیمیایی مقادیر زیادی انرژی را به صورت گرما آزاد می‌کند. بنابر این راکتور باید از لحاظ استخراج و دفع حرارت بسیار قابل اطمینان باشد. در غیر این صورت، ممکن است نقاط داغی در راکتور تشکیل شود. در واقع نقطه داغ عبارت است از گرم شدن بیش از حد کاتالیزور درون راکتور در یک مکان خاص. گرم شدن بیش از حد باعث می‌شود که تعادل واکنش تغییر کند و در نتیجه کاتالیزور غیرفعال شده و یا حتی به طور دائمی آسیب ببیند. در هر دو حالت، راکتور عملکرد مناسب نخواهد داشت [۱۳-۱۲].

^۱ Heat-Sink

۳-۳-۴-۲- عملکرد انعطاف پذیر

راکتور باید عملکرد انعطاف پذیری را از خود نشان دهد. در آینده از تأسیسات متاناسیون در تأسیسات PtG برای جذب و متعادل سازی نوسانات شبکه برق ناشی از انرژی بادی و خورشیدی استفاده خواهد شد. بنابراین این راکتورها باید امکان عملکرد دینامیکی در نقاط مختلف بار را داشته باشند.

به عنوان مثال از نمک های مذاب و بخار آب برای نگهداری راکتور در دمای ثابت استفاده می شود. علاوه بر این، تلفات حرارتی ناشی از همرفت و تابش نیز باید پوشش داده شود. برای این منظور در راکتورهای آزمایشی از گرمای کمکی الکتریکی و عایق راکتور با ضخامت کافی استفاده شده است. جرم بستر کاتالیزور نیز بر زمان راه اندازی راکتور تأثیر می گذارد.

برای اطمینان از راه اندازی راکتور در شرایط عملیاتی ایمن برای کاتالیزور، باید راکتور قبل از راه اندازی با هیدروژن شستشو داده شود. علاوه بر این، برای جلوگیری از آسیب رسیدن به کاتالیزور، نباید پس از استفاده، هیچ گاز مضر در راکتور باقی بماند. برای این منظور راکتور از هیدروژن پر شده و یا در هوای خنثی نگهداری می شود [۱۲-۱۳].

۳-۳-۴-۳- فرایندهای استفاده شده و در حال توسعه برای متاناسیون شیمیایی CO₂

از دیدگاه کاملاً نظری، توزیع همگن دما، فرآیند بستر سیال را برای فرآیند دو مرحله ای متاناسیون CO₂ (در آن دمای مختلف برای تقسیم CO₂ و برای متاناسیون CO یک مزیت است) نامناسب می کند. اما هیچ داده تجربی برای اثبات این فرض وجود ندارد.

مفاهیمی که در حال حاضر مطرح هستند، از نظر مرحله توسعه، کاتالیزور مورد استفاده و طراحی به طور قابل توجهی با آنچه در آزمایشگاه آزمایش شده است فاصله و تفاوت اساسی دارند. در حال حاضر دو نوع راکتور برای متاناسیون شیمیایی مطرح هستند. این دو نوع راکتور عبارتند از [۱۳ و ۱۲]:

- راکتور با بستر ثابت^۱ (در حال استفاده و در حال توسعه)

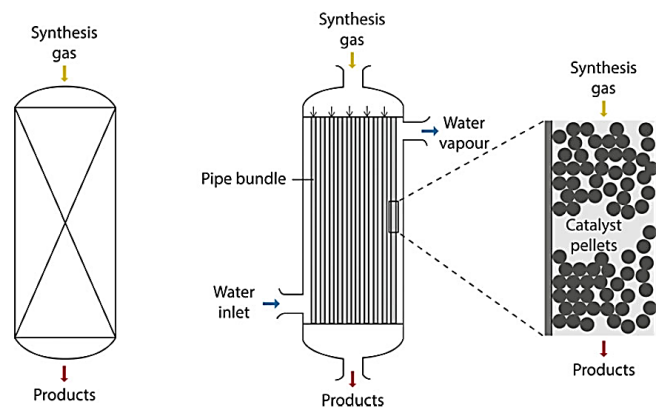
- راکتور سه فاز (در حال توسعه)

۳-۳-۴-۳- راکتور بستر ثابت

راکتور بستر ثابت، اساسی ترین نوع راکتور است. در این نوع راکتور، فرآیند را می توان با استفاده از یک مرحله یا چند مرحله طراحی کرد. کاتالیزور فضای بین لوله ها یا صفحات را پر می کند.

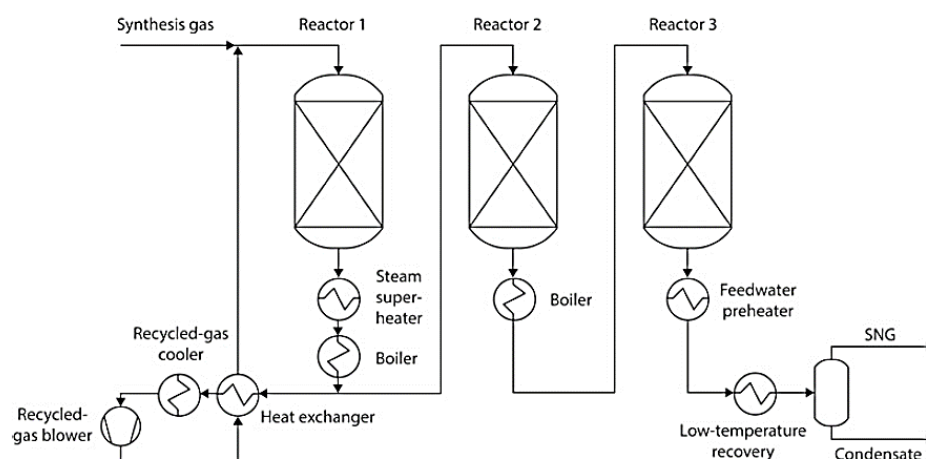
^۱ Fixed Bed Reactor

طراحی راکتورها بسیار متفاوت است. سیستم‌های مدیریت حرارتی مورد استفاده نیز متفاوت است. گازها بر روی کاتالیزور جریان یافته و گاز محصول تولید می‌شود. گرمای تولید شده توسط یک خنک‌کننده در لوله خارج می‌شود (شکل ۱-۳) [۱۲ و ۱].



شکل ۱-۳: طراحی راکتور و جزئیات پر کردن کاتالیزور در آن

طراحی استاندارد راکتور بستر ثابت، راکتور لوله بسته^۱ است. فرآیندی که هم اکنون به صورت تجاری در دسترس است، فرآیند TREMP نمونه متشکل از سه راکتور بستر ثابت بی‌دررو^۲ است (شکل ۲-۳). دما در راکتورها از ۲۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد است. مقدار فشار تا ۳۰ bar افزایش می‌یابد و از راکتوری به راکتور دیگر کاهش می‌یابد (جدول ۳-۳). برای محدود کردن نقاط داغ، بخشی از مخلوط گاز در اولین راکتور بازیافت می‌شود. پس از عبور از هر سه راکتور، گرمای واکنش جدا می‌شود و منجر به تولید بخار با فشار بالا می‌گردد [۱۲ و ۱].



شکل ۲-۳: طراحی اولیه فرآیند TREMP نمونه

^۱ Pipe-Bundle Reactor

^۲ Adiabatic

جدول ۳-۳: پارامترهای عملیاتی راکتور متاناسیون CO با استفاده از فرایند TREMP نمونه

نام پارامتر	ورودی راکتور ۱	خروجی راکتور ۱	خروجی راکتور ۲	خروجی راکتور ۳	SNG
دما (درجه سانتیگراد)	۳۰۰	۶۰۴	۴۵۱	۳۰۳	۲۳
فشار (bar)	۲۷،۲	۲۷،۱	۲۷،۰۵	۲۷	۲۷
گاز (m ³ /h)	۱۴۱۶	۱۲۵۵	۳۴۸	۳۳۴	۱۱۹
ترکیب گاز (%)					
H ₂	۳۶،۸۸	۲۰،۹۶	۸،۱۰	۱،۷۷	۳،۱۱
CO	۴،۲۸	۱،۱۷	۰	۰	۰
CO ₂	۶،۱۳	۴،۴۶	۲،۰۷	۰،۹۵	۱،۶۷
CH ₄	۲۸،۱۲	۳۷،۴۴	۴۴،۳۶	۴۷،۲۸	۸۲،۹۵
N ₂ O	۱۹،۱۹	۲۹،۸۲	۳۸،۸۴	۴۳،۰۶	۰،۱۰
N ₂	۵،۴۱	۶،۱۵	۶،۶۴	۶،۹۳	۱۲،۱۶

پایداری کاتالیزور در متاناسیون CO با منابع انرژی ثابت بیش از ۸۰۰۰ ساعت گزارش شده است. اما پایداری کاتالیزور با متاناسیون CO₂ مبتنی بر استفاده از باد و خورشید که بسیار متغیر هستند، در طولانی مدت هنوز مشخص نشده است [۱۲].

فرایند TREMP مزایای قابل توجهی دارد که عبارتند از [۱۵ و ۱۲]:

- بازیافت بخار فوق گرم و فشار بالا که می تواند به طور مستقیم به توربین بخار اعمال شود
- صرفه جویی انرژی به دلیل میزان بالای بازیافت
- واکنش پایدار در طیف وسیعی از دما (۲۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد) با استفاده از ترکیبی از کاتالیزورهای مختلف

برخی از فرایندهای متاناسیون که به صورت تجاری در دسترس هستند شامل فرایند Lurgi، فرایند Linde، فرایند RMP، فرایندهای MAN و فرایند HICOM هستند. در فرایندهای مذکور از راکتورهای لوله ای استفاده می شود. مزیت این راکتورها این است که می توان فشار و دبی حجمی ناشی را در لوله تحت کنترل قرار داد و اطمینان حاصل کرد که واکنش به طور همزمان رخ می دهد.

راکتورهای صفحه ای نیز وجود دارند، جایی که کاتالیزور به عنوان یک ماده پرکننده جامد بین صفحات قرار می گیرد. این راکتورها باید از مشخصات حرارتی بهتری نسبت به راکتورهای لوله بسته برخوردار باشند، اما این مسئله هنوز در آزمایش های پایداری طولانی مدت اثبات نشده است. اگرچه بیش از یک قرن است که از راکتورهای با بستر ثابت استفاده

می‌شود، اما هنوز در مورد مشخصات راکتورهای لوله‌ای و صفحه‌ای و موارد مربوطه نکات مبهمی وجود دارد. برخی از این نکات عبارتند از [۱۵ و ۱۲]:

- ویژگی‌های واکنش؛
- عملکرد متناوب با بارهای پایه، بارهای جزئی و بارهای پیک؛
- فرآیندهای راه‌اندازی و خاموش کردن؛
- پایداری فرآیند و کاتالیزورها؛
- طراحی راکتور و ساختار طراحی برای بهینه‌سازی جریان بر روی بستر کاتالیزور.

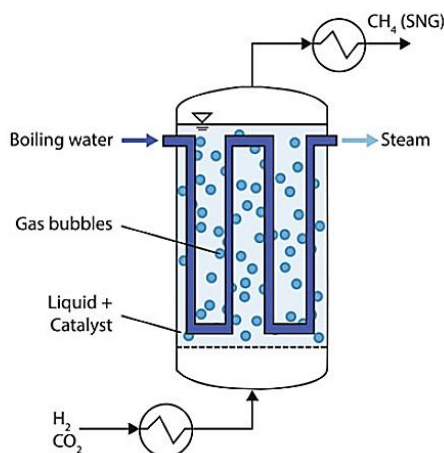
۳-۳-۴-۵- راکتور سه‌فاز

راکتور سه‌فاز برای اولین بار در دهه ۱۹۷۰ مورد آزمایش قرار گرفت. سپس این فناوری در اوایل سال ۲۰۱۰ مجدداً توسط مرکز تحقیقاتی^۱ DVGW مورد مطالعه قرار گرفت. برخلاف راکتور لوله بسته، این راکتور هنوز در مراحل تحقیق و توسعه است [۱۴].

در راکتور سه‌فاز هر سه فاز جامد (کاتالیزور)، مایع (مایع راکتور) و گاز (هیدروژن و CO_2) (شکل ۳-۳) وجود دارند. جریان گاز از زیر به مایع وارد می‌شود و سپس به صورت حباب بالا می‌آید. کاتالیزور به شکل پودر به صورت سوسپانسیون^۲ در مایع نگه داشته می‌شود. سوسپانسیون از توزیع ریز ذرات کوچک یک ماده جامد در یک مایع تشکیل می‌شود تا در آن شناور شود. هیدروژن و CO_2 هنگام عبور از درون سوسپانسیون حل می‌شوند و سپس با ذرات کاتالیزور معلق در مایع واکنش نشان می‌دهند. مایع راکتور در واکنش شرکت نمی‌کند و فقط برای بیرون کشیدن گرما عمل می‌کند. از آنجایی که ذرات کاتالیزور به صورت معلق در مایع راکتور هستند، خطر تشکیل نقاط داغ کم است. این واکنش در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۲۰ bar رخ می‌دهد [۱۴ و ۱۵].

^۱ Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches

^۲ Suspension



شکل ۳-۳: راکتور سه فاز طراحی شده نمونه

۳-۴- متاناسیون بیولوژیکی

متاناسیون بیولوژیکی را متانوژن^۱ نیز می نامند. این متاناسیون در قرن شانزدهم توسط فیزیکدان ایتالیایی، الساندرو ولتا^۲، هنگام تحقیق در مورد اشتعال پذیری گاز مرداب کشف شد. او گازی را که تولید کرد "هوای سوزان" نامید.

۳-۴-۱- طبقه بندی متانوژن در زیست شناسی

همانند متاناسیون شیمیایی، متاناسیون بیولوژیکی نیز مبتنی بر تبدیل هیدروژن و CO_2 به متان است. در اینجا، تبدیل توسط اندامگانی از حوزه آرکئا^۳ (باستانیان) انجام می شود که باکتری های باستانی^۴ یا باکتری های اولیه نیز نامیده می شد. آنها از قدیمی ترین گونه های حیات روی زمین هستند.

پادشاهی آرکئا اولین قلمرو زندگی در زمین بود و قدمت آن به سه یا چهار میلیارد سال پیش می رسد. طبقه بندی مدرن آرکئا در دهه ۱۹۷۰ بر اساس تجزیه و تحلیل توالی ریبونوکلیک اسید^۵ 16S- RNA ایجاد شد. این مولکول عملکردهای حیاتی را در سلول انجام می دهد. بر اساس این طبقه بندی جدید، پنج حوزه بیولوژیکی حیوانات، گیاهان، پروتیست ها، قارچ ها و باکتری ها به سه حوزه ذیل تقلیل یافتند [۱۶-۱۲]:

- باکتری

- آرکئا

^۱ Methanogenesis

^۲ Alessandro Volta

^۳ Archaea

^۴ Archaeobacteria

^۵ Ribonucleic Acid

- یوکاریا^۱

آرکئا به سه دسته تقسیم می‌شوند. پهن باستانیان^۲، چشمه باستانیان^۳ و جوان باستانیان^۴. پهن باستانیان مهمترین روش برای متاناسیون بیولوژیکی است و شامل گروه متوژن^۵ است.

۳-۴-۲- رخدادهای متاناسیون بیولوژیکی در طبیعت

آرکئا زمانی وجود داشت که در جو زمین اکسیژنی وجود نداشت. آنها از هیدروژن و CO₂ برای تولید متان استفاده می‌کنند. از آنجایی که به طور کلی بی‌هوازی هستند، نمی‌توانند در میان اکسیژن زندگی کنند. با ظاهر شدن اکسیژن در جو زمین، آنها به تدریج به مکان‌هایی مهاجرت کردند که اکسیژن وجود نداشت. زیستگاه طبیعی آرکئا در اعماق دریا و در مناطقی است که به آنها دودکش‌های سیاه^۶ می‌گویند. دودکش‌های سیاه در واقع منافذ هیدروترمال در بستر دریا و در اعماق مختلف از ۲۰۰۰ تا ۴۰۰۰ متر است. در این اعماق، فشار آب از حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ bar است. آب گرم آزاد شده از دودکش‌های سیاه، دمای اقیانوس را در مجاورت آنها به حدود ۳۵۰ درجه سانتیگراد می‌رساند. از آنجایی که این دریاچه‌ها مقادیر زیادی گاز و مواد معدنی مانند ترکیبات گوگردی همراه با آب گرم در اقیانوس آزاد می‌کنند، سطح pH اقیانوس در مجاورت آنها بین ۴ تا ۸ است. تنها ریزندامگان بسیار مقاوم می‌توانند این شرایط سخت را تحمل کنند. باکتری‌های آرکئا با استفاده از متانوژنر در این محیط متان تولید می‌کنند [۱۶-۱۲].

۳-۴-۳- اصول پایه و مفاهیم متاناسیون بیولوژیکی

همانند متاناسیون شیمیایی، متاناسیون بیولوژیکی نیز از کاتالیزورها استفاده می‌کند. با این تفاوت که کاتالیزورها در متاناسیون بیولوژیکی، آنزیم‌ها هستند و واکنش‌ها در اندامگان زنده (باکتری‌ها) رخ می‌دهد. به عنوان مثال، شکل ۳-۴ این نوع باکتری‌ها را در یک راکتور زیستی نمونه نشان می‌دهد [۱۴ و ۱۳].

^۱ Eukarya^۲ Euryarchaeota^۳ Crenarchaeota^۴ Korarchaeota^۵ Methogen^۶ Black Smokers



شکل ۳-۴: نمایی از یک راکتور زیستی نمونه برای متاناسیون بیولوژیکی

۳-۴-۱- مزایا و معایب متاناسیون بیولوژیکی در مقایسه با متاناسیون شیمیایی

متاناسیون بیولوژیکی دارای یک سری مزایا در مقایسه با متاناسیون شیمیایی است. این مزایا عبارتند از [۱۶-۱۲]:

- محتوای بالای متان (بیش از ۹۸٪) با بار کم راکتور و استفاده از یک مرحله تبدیل بدون نیاز به تصفیه گاز؛
 - دمای پایین فرآیند (حدود ۴۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد)؛
 - فشار پایین فرآیند (۱ تا ۳ bar)؛
 - نیاز به خلوص پایین برای گازهای مورد استفاده نظیر CO و هیدروژن؛
 - تجهیزات کوچک به صورت غیر متمرکز و در مقیاس کیلووات از نظر فنی و عملی.
- همچنین معایب متاناسیون بیولوژیکی در مقایسه با متاناسیون شیمیایی عبارتند از:
- تغذیه مداوم باکتری‌های مورد نیاز؛
 - نیاز به بازیافت و تصفیه آب پسماند؛
 - مصرف انرژی برای تزریق گاز؛
 - سخت شدن فرآیند متاناسیون با افزایش ابعاد و مقیاس تاسیسات.

۳-۴-۳-۲- واکنش‌های متاناسیون بیولوژیکی

فرآیند پایه در متاناسیون بیولوژیکی شامل کاهش CO_2 به وسیله تلفیق چندین مولکول H_2 از فرمالدهید^۱ و متانول برای تشکیل CH_4 است. اصول عملیاتی فرآیند متانوژنز در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳-۵، هیدروژن در هر مرحله به عنوان یک دهنده الکترون عمل می‌کند. طیف وسیعی از عوامل و اجزاء با وظایف مختلف با این فرآیند همراه هستند. آنها را می‌توان به صورت زیر دسته‌بندی کرد [۱۲-۱۴]:

الف) حامل‌های C1: به عنوان مثال متانوفوران^۲ (MFR)، تتراهیدرومتانوپترین^۳ (H_4MPT)؛

ب) دهندگان الکترون: به عنوان مثال کوآنزیم B (CoB)^۴، F420؛

ج) کاتالیزورها: به عنوان مثال F430.

حامل‌های C1 اجزایی هستند که به کربن (C) گاز CO_2 در طول فرآیند متصل می‌شوند. اصطلاح "دهنده الکترون" به ذراتی مانند F420 گفته می‌شود که می‌توانند الکترون‌ها را از خود جدا کنند. اما فاکتور F430 فقط به عنوان کاتالیزور عمل می‌کند.

اولین مرحله متانوژنز این است که با استفاده از MFR دهیدروژناز^۵، CO_2 به MFR متصل شده و سپس به گروه فرمیل^۶ تقلیل می‌یابد. سپس به H_4MPT منتقل می‌شود و در نهایت در گروه متیل^۷ توسط F420 کاهش می‌یابد. محصول جانبی حاصل از CoM-S-S-CoB می‌تواند با استفاده از هیدروژناز به کوآنزیم‌های M و B تبدیل شود و سپس می‌تواند در چرخه متانوژنز مورد استفاده مجدد قرار گیرد [۱۲-۱۴].

^۱ Formaldehyde

^۲ Methanofuran

^۳ Tetrahydromethanopterin

^۴ Coenzyme

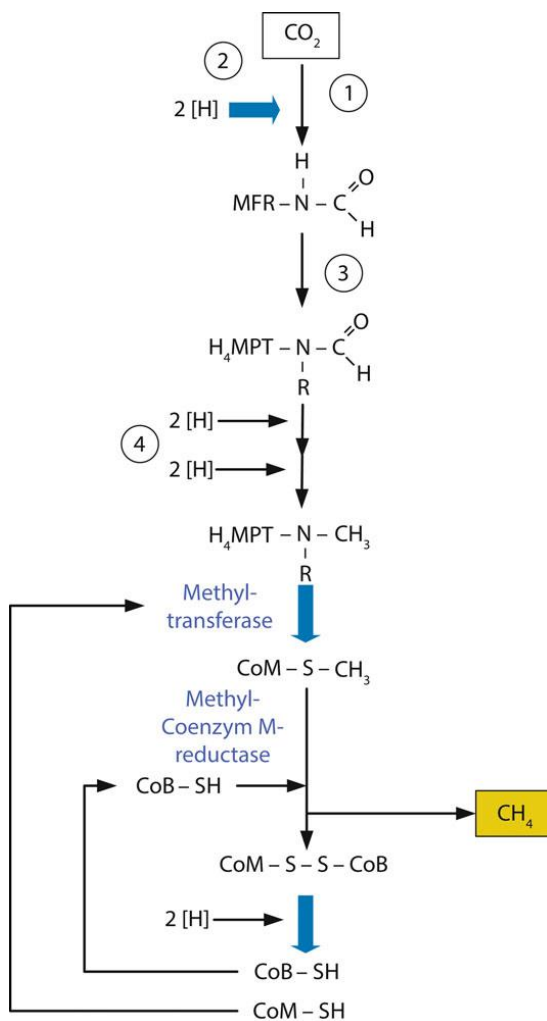
^۵ Dehydrogenase

^۶ Formyl

^۷ Methyl

جدول ۳-۴: نرخ تشکیل متان با زنجیره های مختلف باکتری

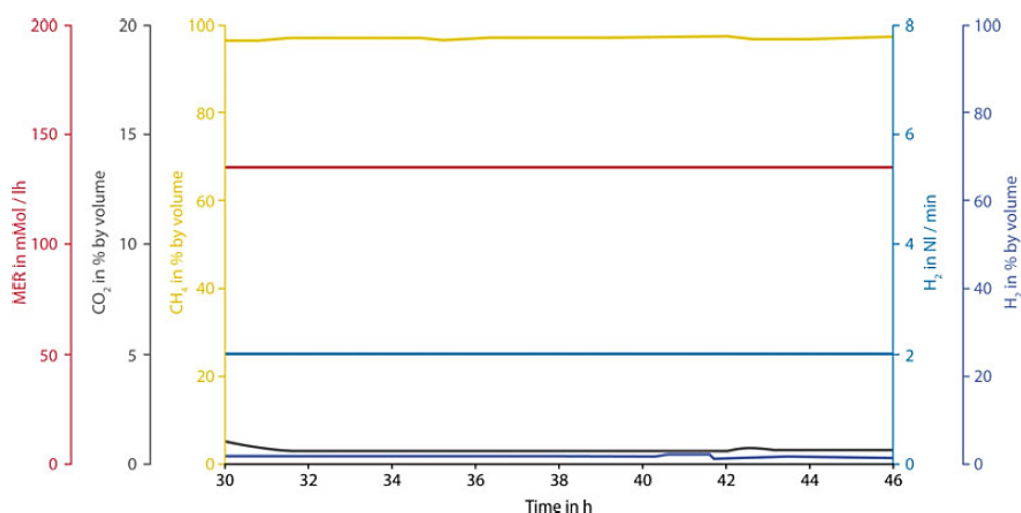
نرخ تبدیل CH_4 (ml/min.litter) (culture)	نرخ تبدیل CH_4 (mg/min.litter) (culture)	نرخ تبدیل CH_4 ($\mu\text{mol/min.litter}$) (culture)	نرخ تبدیل CH_4 (nmol/min.mg) (protein)	چگالی رشد (mg) (protein/Liter)	زنجیره
۶۶	۴۸	۳۰۰۰	۶۰۰۰	۵۰۰	Methanobacterium thermoautotrophicum
۹	۶,۷	۴۲۰	۸۴۰	۵۰۰	Methanobrevibacter aboriphilus
۰,۸	۰,۶۴	۴۰	۲۲۰	۱۸۰	Methanospirillum hungatei
۰,۶	۰,۴۱	۲۶	۱۵۰	۱۷۰	Methanosarcina barkeri



شکل ۳-۵: اصول عملیاتی فرایند متانوژنز

۳-۳-۴-۳- خلوص و کیفیت گاز تولید شده در متاناسیون بیولوژیکی

بر خلاف متاناسیون شیمیایی، هیچ تصفیه‌ای برای CO_2 یا هیدروژن تولید شده از الکترولیت مورد نیاز نیست. زیرا بیشتر مواد افزودنی، مواد معدنی مورد نیاز برای رشد باکتری‌ها را تأمین می‌کنند. با طراحی صحیح تأسیسات مربوطه، می‌توان از اندامگان (باکتری‌ها) برای تولید گاز محصول با محتوای متان (با خلوص ۹۷٪) استفاده کرد. حدود ۱٪ از حجم گاز تولید شده را هیدروژن و تقریباً ۰.۵٪ حجم آن را CO_2 تشکیل می‌دهد (شکل ۳-۶) [۱۴].



شکل ۳-۶: کیفیت گاز متاناسیون بیولوژیکی با تأمین ثابت هیدروژن و CO_2 در یک راکتور ۱۰ لیتری

۳-۴-۴-۳- راکتورهای مورد استفاده در متاناسیون بیولوژیکی

در حال حاضر دو راکتور استاندارد برای اجرای متاناسیون بیولوژیکی وجود دارد که شامل راکتورها با استفاده از کشت‌های خالص^۱ و راکتورها با کشت‌های مخلوط^۲ می‌شود.

۳-۴-۴-۳-۱- راکتور با استفاده از کشت خالص

در این حالت، هیدروژن و دی اکسید کربن به طور ثابت به یک راکتور متاناسیون مستقل عرضه می‌شود. آرکئا ترموفیل^۳ در کشت خالص به عنوان کاتالیزورهای زیستی در راکتور عمل می‌کند. علاوه بر گازهای هیدروژن و CO_2 ، برخی از مواد معدنی محلول در آب برای رشد اندامگان باید به طور مداوم تأمین شوند.

^۱ Pure Cultures

^۲ Mixed Cultures

^۳ Thermophile

در حال حاضر شرکت‌های مختلفی در حال توسعه فن‌آوری‌های متاناسیون هستند. در قلب مجموعه، یک راکتور همزن‌دار^۱ مخصوص طراحی شده است. ریزاندامگان مورد استفاده (تک‌کشت) جهت کاتالیز واکنش درون مخزن و در یک محلول آبی قرار می‌گیرند. هنگامی که H_2 و CO_2 به طور مداوم عرضه می‌شوند، تشکیل متان در مخزن همزن‌دار انجام می‌شود [۱۵-۱۶].

گاز حاصله در فضای بالای راکتور جمع می‌شود و به طور مداوم از طریق مسیر خروجی خارج می‌شود. با توجه به تأمین مداوم مایعات و به دلیل تولید آب به علت تشکیل متان، جهت ثابت نگه داشتن حجم مواد درون راکتور، باید مایع تخمیر دائماً از راکتور خارج شود. این عملکرد مداوم منجر به تعادل واکنش می‌شود. در واقع این بدان معنی است که نرخ تبدیل و غلظت تمام مواد با گذشت زمان ثابت می‌ماند.

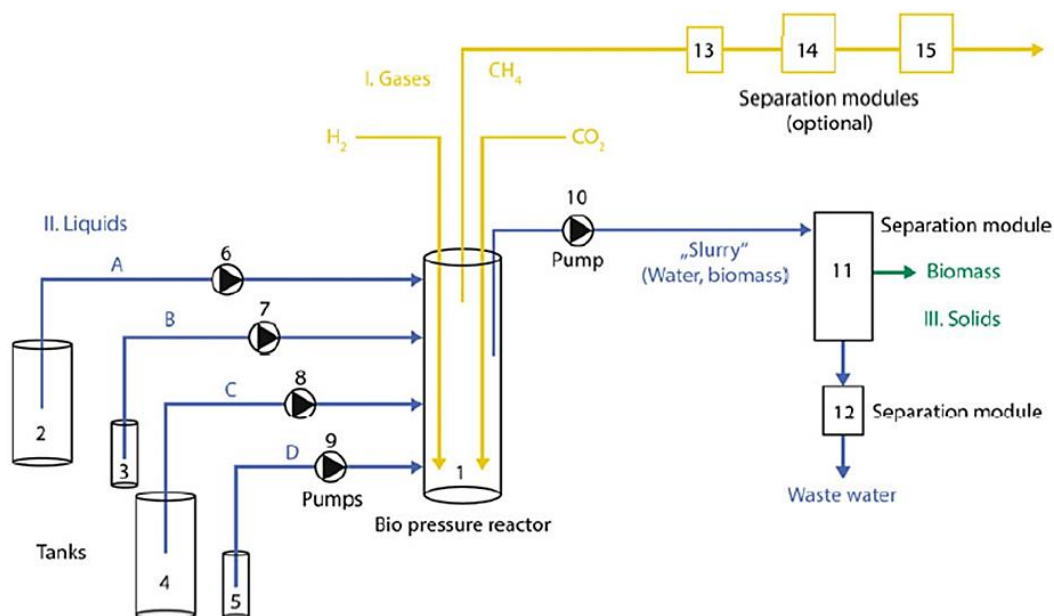
زنجیره ترموفیل ریزاندامگان مورد استفاده، برای تولید در دماهای مختلف از حدود ۴۵ تا ۷۰ درجه سانتیگراد به اندازه کافی فعال است. سطح بهینه pH برابر ۷ است، اما در آزمایش‌های آزمایشگاهی سطح pH از ۵ تا ۸ متغیر است. در شرایط ایده‌آل، بیش از ۹۹٪ هیدروژن به متان تبدیل می‌شود. اگر گازهای ورودی به طور خالص تأمین شود، این امر منجر به تولید یک ترکیب گاز خام خشک می‌شود که حداقل حاوی ۹۶٪ CH_4 ، حداقل ۳٪ H_2 و ۱٪ CO_2 است [۱۶-۱۵].

در شرایط ایده‌آل، راکتور می‌تواند طی چند ثانیه از حالت آماده به کار به حالت بار کامل برود. در اینجا بهینه‌سازی فنی فرآیند راه‌اندازی بسیار مهم است. آزمایش‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که تغییرات متعدد بار و دوره‌های طولانی بی‌باری هیچ تأثیر منفی بر روی بهره‌وری باکتری‌ها ندارد. این مساله هنوز در آزمایش‌های پایداری طولانی مدت و در مقیاس بزرگتر اثبات نشده است.

در فرآیند کشت خالص علاوه بر متان، آب و زیست توده نیز تشکیل می‌شود. حدود ۲٪ کربن تولید شده از CO_2 توسط زیست توده جذب می‌شود. باید آب تولید شده و همچنین زیست توده به طور دائم از فرآیند حذف شوند. این مسئله منجر به جریان پساب حاوی زیست توده می‌شود. از نظر تئوری، این پساب می‌تواند به عنوان کود استفاده شود. همچنین می‌توان آن را با استفاده از سیستم فاضلاب دفع و سپس در تصفیه خانه، تصفیه کرد [۱۵-۱۶].

مطابق شکل ۳-۷، یک سیستم تأمین گاز، گازهای هیدروژن و CO_2 را به راکتور زیستی وارد می‌کند. گاز محصول از راکتور خارج شده و سپس در سایر ماژول‌های جداسازی خالص می‌شود (ماژول‌های ۱۳، ۱۴ و ۱۵). تمام آب و گوگرد حذف می‌شوند تا گاز مطابق با نیازهای مربوطه آماده شود [۱۵-۱۶].

^۱ Stirred Tank Reactor



شکل ۳-۷: طراحی یک راکتور با استفاده از کشت خالص

شکل ۳-۸ نمایی از یک راکتور آزمایشی را با استفاده از کشت‌های خالص نشان می‌دهد. تعدادی آزمایش در تاسیسات آزمایشگاهی با حجم راکتورهای چند لیتر تا چند متر مکعب انجام شده است که نشان می‌دهد گاز با کیفیت بالا حتی پس از دوره‌های طولانی غیر فعال بودن، همچنان در فضای فوقانی راکتور یافت می‌شود. متاناسیون هیدروژن و CO_2 نیز می‌تواند بلافاصله بدون هیچ گونه تأخیر یا خللی در کیفیت گاز مجدداً شروع شود. علاوه بر این، برخی از زنجیره‌های باکتری در برابر مواد خارجی مانند اکسیژن بسیار مقاوم بوده و برای مدت طولانی پایدار هستند. این بدان معنی است که حتی پس از دوره‌های طولانی غیر فعال بودن که به مدت چند هفته ادامه دارد، می‌توانند مجدداً به طور کامل فعال شوند.

تاکنون فرآیند کشت خالص در مقیاس بزرگ اثبات نشده است. در واقع ترکیب کردن گازها با مایع راکتور یک چالش خاص است. این مسئله ممکن است باعث کاهش کیفیت گاز و همچنین افزایش مصرف انرژی مورد نیاز برای همگن‌سازی شود. بنابراین تحقیقات بیشتری در این زمینه مورد نیاز است [۱۶-۱۵].



شکل ۳-۸: نمایی از یک راکتور ۱۰ لیتری با استفاده از کشت خالص

۳-۴-۴-۲- راکتور با استفاده از کشت مخلوط

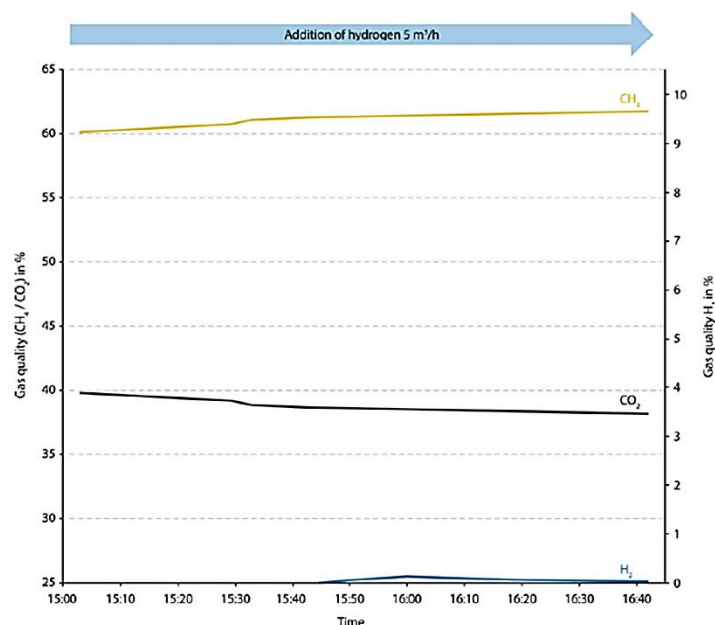
علاوه بر راکتورهایی که از کشت خالص استفاده می کنند، راکتورهایی نیز وجود دارند که در کشت مخلوط از آرکئا ترموفیل استفاده می کنند. این کشت های مخلوط از زنجیره های مختلف باکتری متانوزئیک تشکیل شده است. در این حالت، تامین مواد معدنی محلول در آب نیز برای رشد باکتری ها بسیار مهم است.

۳-۴-۴-۳- کشت مخلوط در فاضلاب

برخلاف کشت های خالص، از کشت های مخلوط در فرآیندهای استاندارد مانند تخمیر بیوگاز و تصفیه فاضلاب استفاده می شود. هدف این است که از آنها برای متاناسیون نیز استفاده شود. با افزودن هیدروژن، محصول متان می تواند در تأسیسات بیوگاز یا تصفیه خانه فاضلاب افزایش یابد.

از آنجایی که بستر موجود در تخمیرکننده، مواد مغذی مورد نیاز باکتری ها را تامین می کند، مواد معدنی اضافی دیگر نباید تامین شوند. به طور معمول فرض بر این است که افزایش محتوای هیدروژن در فرآیندهای تخمیر به طور چشمگیری بهره وری آنها را کاهش می دهد، یا حتی آنها را به طور کامل متوقف می کند. اما باکتری های متانوزئیک در

مخازن تصفیه خانه فاضلاب نه تنها می‌توانند جریان هیدروژن طبیعی را پردازش کنند بلکه حتی می‌توانند دبی حجمی هیدروژن را تا صد برابر بیشتر پردازش کنند [۱۶-۱۳].



شکل ۳-۹: افزایش محتوای متان در دستگاه تخمیر گاز فاضلاب با افزودن هیدروژن

۳-۵- سنتز متانول

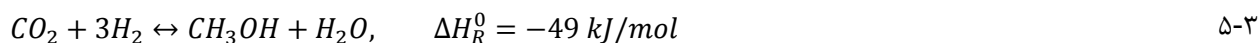
بین سال‌های ۱۹۲۰ تا ۱۹۲۳، در تأسیسات شیمیایی در شهر لونا در مرکز آلمان، شیمی‌دان آلمانی و استاد دانشگاه، ماتیاس پیر^۱، سنتز فشار بالای متانول را در مقیاس صنعتی انجام داد تا متانول را به عنوان ماده اساسی برای صنایع شیمیایی تولید کند. در این فرآیند از زغال سنگ قهوه‌ای به عنوان ماده اصلی استفاده می‌شد. همچنین از یک فرآیند بستر سیال برای گازدهی و تهویه زغال سنگ جهت سنتز گاز استفاده شد. پیش از این، متانول تنها با تقطیر ساده از زیست توده چوب تولید می‌شد [۱۳ و ۱].

۳-۵-۱- اصول پایه در سنتز متانول

۳-۵-۱-۱- معادلات شیمیایی مرتبط با سنتز متانول

متانول را می‌توان از مونوکسید کربن و هیدروژن یا از دی‌اکسید کربن و هیدروژن ایجاد کرد. هر دو واکنش بسیار گرمازا هستند. در نتیجه راکتور به یک واحد خنک‌کننده نیاز دارد. برای خنک کردن راکتور از راکتورهای خنک شده با آب جوش یا بازگشت گاز سنتز استفاده می‌شود. روش دیگر برای خنک کردن راکتور، تزریق گاز سنتز سرد است [۱۳ و ۱].

^۱ Matthias Pier



سنتز متانول یک واکنش تعادلی است که می‌تواند با افزایش فشار و دما به سمت متانول انتقال یابد. اما از آنجایی که تعادل ترمودینامیکی سرعت تبدیل بسیار بالای گاز سنتز را مجاز نمی‌داند، باید آن را بازیافت کرده و سپس دوباره در سنتز اعمال کرد. این فرآیند به مبدل‌های حرارتی و کمپرسور نیز نیاز دارد. چرخه مورد نیاز شامل سنتز، سپس جداسازی متانول از آب و در نتیجه بازگرداندن گاز سنتز باقیمانده است. در سنتز متانول از کاتالیزورهای مبتنی بر روی (Zn)، کروم (Cr) یا مس (Cu) استفاده می‌شود. سنتز متانول در فشارهای بیش از ۵۰ bar و دماهای مختلف از ۲۲۰ تا ۳۸۰ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد [۱۳ و ۱۴].

برای افزایش محصول متانول در هر چرخه، می‌توان از روش‌های زیر استفاده کرد [۱۳ و ۱۴]:

- تنظیم نسبت گاز سنتز متناسب با استوکیومتری واکنش؛
- افزایش سطح تعادل به سمت متانول با افزایش فشار و دما؛
- استفاده از کاتالیزورهای جدیدی که در دمای پایین کار می‌کنند؛
- استخراج متانول از واکنش با استفاده از غشاهای جاذب جهت افزایش سطح تعادل در سمت محصول.

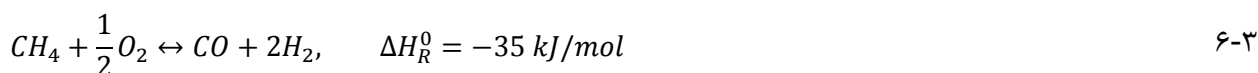
۳-۵-۱-۲- تولید متانول

چندین فرآیند برای تولید متانول وجود دارد. این فرایندها عبارتند از [۱۳ و ۱۴]:

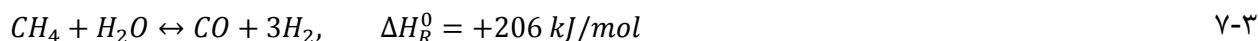
- سنتز گاز سنتز حاصل از مواد خام فسیلی و بیوژنیک؛
 - تبدیل مستقیم متان به متانول؛
 - فرآیندهای ذخیره انرژی بر اساس واکنش دی‌اکسید کربن و هیدروژن.
- برای تولید گاز سنتز، می‌توان از هر ماده کربن‌دار مانند ذغال سنگ، کک، نفت خام، متان یا CO_2 استفاده کرد. در حال حاضر گاز طبیعی ماده مناسبی برای این کار است زیرا تقریباً هیچ ناخالصی در آن وجود ندارد که به کاتالیزورها آسیب برساند، محتوای هیدروژن در آن زیاد است و واکنش‌ها نسبت به روش‌های دیگر به انرژی کمتری احتیاج دارند. اما دلیل اصلی انتخاب گاز طبیعی نسبت به موارد دیگر این است که گاز طبیعی ارزان‌تر از زیست توده یا هیدروژن تجدیدپذیر است.

۳-۵-۱-۲-۱- سنتز گاز سنتز با تبدیل غیرمستقیم متان به متانول

متان را می‌توان با استفاده از تبدیل مستقیم یا تبدیل غیرمستقیم ایجاد کرد. با تبدیل غیرمستقیم متان به متانول، گاز سنتز بوسیله اکسیداسیون جزئی در یک مرحله تولید می‌شود. با اکسیداسیون جزئی (رابطه (۳-۶))، متان تا حدی با اکسیژن واکنش می‌دهد و می‌سوزد. نسبت گاز سنتز H_2 به CO در این واکنش ۲ به ۱ است. گرمای زائد تولید شده باید با استفاده از تجهیزات خنک‌کننده حذف شود [۱۳و۱]:



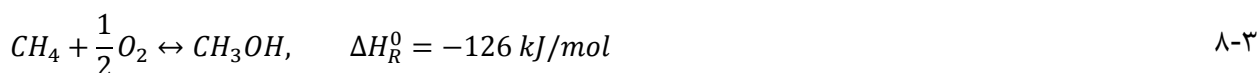
برای تولید گاز سنتز بدون مصرف انرژی اضافی یا با استفاده از واحدهای خنک‌کننده ویژه، می‌توان از رابطه (۳-۷) استفاده کرد [۱۳و۱].



در صورت استفاده از مخلوطی از متان، بخار آب و اکسیژن، واکنش‌های (۳-۶) و (۳-۷) می‌توانند همزمان رخ دهند. اما از آنجا که فشارها و دماها برای این واکنش‌ها متفاوت است، انجام آنها در دو مرحله منطقی‌تر است. اصلاح بخار در اولین مرحله اتفاق می‌افتد. در مرحله دوم، گاز سنتز از متان با استفاده از اکسیداسیون جزئی تولید می‌شود. سنتز نهایی متانول از CO و H_2 با استفاده از معادله (۳-۴) انجام می‌شود.

۳-۵-۱-۲-۲- سنتز به وسیله تبدیل مستقیم متان به متانول

روش دیگر سنتز متانول، تبدیل مستقیم متان به متانول با استفاده از اکسیداسیون جزئی و بدون تبدیل آن به گاز سنتز است. این واکنش در حالت کلی ترجیح داده می‌شود زیرا فرآیند دشوار تولید گاز سنتز را ندارد [۱۳و۱].



برای سنتز متانول، اکسیژن خالص به عنوان یک ماده اکسید کننده نسبت به هوا مناسب‌تر است زیرا واکنش در فشارهای بالا اتفاق می‌افتد و تولید هوا در فشارهای ۱۰ تا ۲۰ bar از O_2 گران‌تر است. متانول همراه با درصد کمی از فرمالدهید می‌تواند به اکسید شدن ادامه دهد و منجر به احتراق کامل متان شود [۱].

۳-۵-۱-۲-۳- هیدروژن تجدیدپذیر و دی‌اکسید کربن

روش دیگر تولید متانول از طریق سنتز هیدروژن و دی‌اکسید کربن است که در معادله (۳-۵) نشان داده شده است. این فرآیند با فرآیندهای توصیف شده در بخش‌های قبل متفاوت است زیرا مبتنی بر منابع کربن فسیلی یا بیوژنیک نیست و در نتیجه می‌تواند با استفاده از فناوری ذخیره‌سازی PtL با استفاده از انرژی باد و خورشید نیز انجام شود.

عوامل محدود کننده فرآیند مذکور، منابع CO_2 و H_2 هستند. هیدروژن را می توان به وسیله الکترولیز با استفاده از مازاد تولید برق در زمانی که بخشی از انرژی تجدید پذیر زیاد است، تولید کرد. منابع CO_2 شامل جداسازی در نیروگاه های ذغال سنگ، فرآیندهای صنعتی، تأسیسات بیوگاز و یا هوا است.

۳-۵-۲- فرایندها و راکتورهای مورد نیاز جهت سنتز متانول

۳-۵-۲-۱- فرایندهای سنتز متانول

فرآیندهای سنتز متانول به سه دسته تقسیم می شوند که توسط فشار کاری از یکدیگر متمایز می شوند [۱۳ و ۱۲]:

۱- سنتز در فشار بالا: فرآیند فشار بالا اولین فرآیند مورد استفاده برای سنتز متانول است. این فرآیند در فشارهای بین ۲۵۰ تا ۳۵۰ bar و در دماهای مختلف از ۳۲۰ تا ۳۸۰ درجه سانتیگراد رخ می دهد. کاتالیزور مورد استفاده اکسید کروم روی ($\text{Zn/Cr}_2\text{O}_3$) است که بسیار فعال نیست اما از نظر حرارتی پایدار است و در برابر سموم کاتالیزور مانند ترکیبات گوگرد مقاوم است. امروزه به ندرت از این فرآیند استفاده می شود زیرا خروجی متانول آن کم است و کنترل دما به سختی انجام می شود.

۲- سنتز در فشار متوسط: این فرآیند در دمای حداکثر ۳۰۰ درجه سانتیگراد و در فشارهای ۱۰۰ تا ۲۵۰ bar با استفاده از کاتالیزورهای $\text{Zn/Cr}_2\text{O}_3$ یا روی-مس رخ می دهد.

۳- سنتز در فشار پایین: این فرآیند در فشارهای ۵۰ تا ۱۰۰ bar و دمای متوسط از ۲۲۰ تا ۲۸۰ درجه سانتیگراد اتفاق می افتد. کاتالیزورهای مورد استفاده با کمک مس، روی و اکسید آلومینیوم (Al_2O_3) ساخته می شوند. هنگامی که حذف گوگرد از گاز سنتز عملی شد، سنتز در فشار پایین به متداول ترین فرآیند سنتز متانول تبدیل می شود.

۳-۵-۲-۲- انواع راکتور جهت سنتز متانول

همانند فرآیند FT، راکتورهای سنتز متانول یا راکتورهای بستر ثابت هستند یا راکتورهای دوغابی^۱. یک راکتور با بستر ثابت برای سنتز متانول نیاز به نسبت هیدروژن به مونواکسید کربن در فاصله ۲/۰۵ تا ۲/۱۵ دارد در حالی که راکتور دوغابی فقط به نسبت ۱/۰ نیاز دارد [۱۳ و ۱۱].

جدول ۳-۵ شرایط عملیاتی فرآیندهای مختلف تولید سوخت های ترکیبی مانند PtL و زیست توده به مایع (BTL)^۲ را مقایسه می کند.

^۱ Slurry

^۲ Biomass to Liquid

جدول ۳-۵: مقایسه شرایط عملیاتی فرایندهای مختلف برای تولید سوخت ترکیبی

نام فرایند	نسبت $H_2:CO$	فشار (bar)	دما (درجه سانتیگراد)	نوع کاتالیزور
سنتز متانول	1-2.15	50-300	220-380	Zn/Cr/Cu
فرآیند FT	0.85-3	1-70	120-350	Fe/Co/Ru/ ZrO_2

شکل ۳-۱۰ یک نمونه راکتور متانولی عملیاتی^۱، راکتور همدمای^۲ نمونه را نشان می‌دهد. این راکتور با بستر ثابت دارای مبدل حرارتی یکپارچه است. این راکتور با حذف گرمای محسوس گازها و مایعات و همچنین گرمای نهان تبخیر^۳ آب خنک می‌شود.



شکل ۳-۱۰: راکتور متانول نمونه

۳-۵-۲-۳- کاربرد متانول

در سطح جهان، حدود ۷۰٪ از تولید متانول برای تولید فرمالدهیدها، متیل ترت بوتیل اتر (MTBE)^۴، دی متیل اتر (DME)^۱ یا استیک اسید^۲ استفاده می‌شود. همچنین از متانول به عنوان ماده اولیه تولید رنگ، سیلیکون و پلاستیک نیز استفاده می‌شود [۱۳ و ۱].

^۱ Linde

^۲ Isothermal

^۳ Latent Evaporation Heat

^۴ Methyl Tert-Butyl Ether

متانول یک ماده عمومی است که به عنوان منبع انرژی، یک ماده شیمیایی اساسی یا یک محصول واسطه استفاده می‌شود. این ماده کاربردهای بسیار زیادی دارد. به عنوان مثال، در صنعت پتروشیمی برای تولید طیف وسیعی از ترکیبات شیمیایی استفاده می‌شود. در ترکیب با مونوکسید کربن، از متانول می‌توان برای تولید استیک اسید استفاده کرد. همچنین متانول می‌تواند با استفاده از کاتالیزورهای زئولیت^۳، به الفین^۴ تبدیل شود. فرمالدهید یکی دیگر از ترکیبات شیمیایی است که می‌تواند با استفاده از متانول تولید شود. فرمالدهید یکی از مهمترین مواد اساسی است که توسط صنایع شیمیایی استفاده می‌شود. این ماده همچنین در داروها و به عنوان ماده نگهدارنده در صنایع آرایشی و بهداشتی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

علاوه بر آنچه که گفته شد، متانول گازی می‌تواند به طور مستقیم پردازش شود تا DME تولید شود که می‌تواند به عنوان جایگزین گازوئیل یا مواد شیمیایی اساسی استفاده شود. در این حالت، متانول از نظر کاتالیزوری بدون هیدروژن می‌شود، همانطور که در رابطه (۹-۳) نشان داده شده است. توسط فرآیند تقطیر، آب از ماده خام DME جدا شده و در نتیجه DME خالص بدست می‌آید [۱۳و۱].



شکل ۱۱-۳ نمای کلی از نحوه تولید متانول و ترکیبات شیمیایی آن به عنوان محصول واسطه را نشان می‌دهد. متانول همچنین می‌تواند به عنوان جایگزین برای سوخت‌های LNG یا LPG یا به عنوان سوخت در پیل‌های سوختی استفاده شود. از آنجایی که در حال حاضر استفاده از پیل‌های سوختی متانول در مقیاس بزرگ از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست، از متانول در بخش انرژی عمدتاً به عنوان ماده افزودنی برای سوخت‌های متداول استفاده می‌شود.

اتن (اتیلن، C_2H_4) و پروپن (پروپیلن، C_3H_6) مواد اولیه مهمی برای تولید پلاستیک هستند که می‌توانند با استفاده از متانول نیز تولید شوند. پروپن و اتان به طور معمول از نفت خام تولید می‌شوند. در این حالت، DME (CH_3OCH_3) از نظر کاتالیزوری بدون هیدروژن می‌شود و هیدروکربن و آب تولید می‌کند (روابط (۱۰-۳) و (۱۱-۳)) [۱۳و۱].



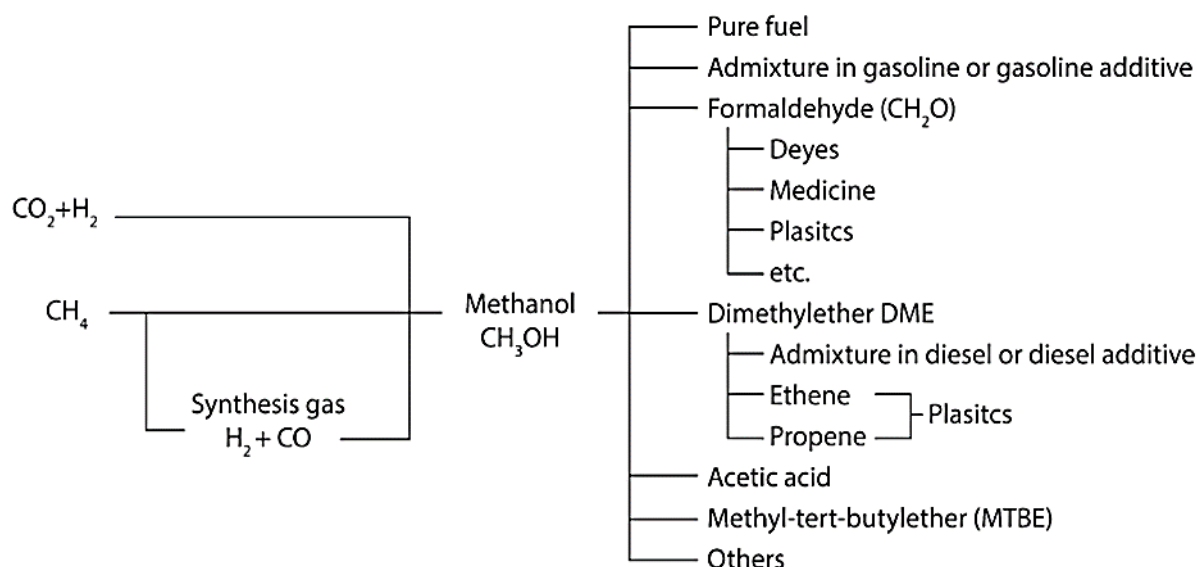
^۱ Dimethyl Ether

^۲ Acetic Acid

^۳ Zeolite

^۴ Olefin

برای کاهش استفاده غیر انرژی از نفت خام و در نتیجه کاهش انتشار CO_2 ، از متانول حاصل از هیدروژن تجدیدپذیر و CO_2 می‌توان به عنوان ماده اولیه در بسیاری از صنایع شیمیایی استفاده کرد.



شکل ۳-۱۱: نمای کلی از نحوه تولید متانول و ترکیبات شیمیایی آن به عنوان محصول واسطه

۳-۶- فرایند FT

در دهه ۱۹۲۰، فرانتس فیشر^۱ و هانس تروپش^۲، فرایند مایع‌سازی ذغال سنگ را ابداع کردند. این شیمیدانان اولین کسانی بودند که از کاتالیزور برای این فرایند استفاده کردند. با مایع‌سازی ذغال، گاز سنتز کربن مونوکسید (CO) و هیدروژن (H_2) به هیدروکربن‌های گازی، مایع و جامد تبدیل می‌شوند [۱۵-۱۲].

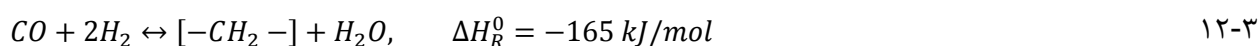
فرایند FT به دلیل کمبود منابع انرژی در جنگ جهانی دوم، به صورت تجاری معرفی شد. در آن زمان، در آلمان ۹ نمونه از تأسیسات تبدیل ذغال سنگ به مایع وجود داشت. پس از جنگ جهانی دوم، سوخت‌های فیشر-تروپش دیگر قابل رقابت در بازار انرژی نبودند، زیرا نفت خام دوباره ارزان شده بود. اما بحران نفتی سال ۱۹۷۳ مجدداً باعث شد که به فرایند FT روی آورده شود. از آن زمان تاکنون، پروژه‌های آزمایشی و تأسیسات صنعتی در مکان‌های مختلفی به ویژه در آفریقای جنوبی (ذغال سنگ به مایع) و قطر (گاز به مایع) ساخته شده است [۱۵-۱۲].

^۱ Franz Fischer

^۲ Hans Tropsch

۳-۶-۱- واکنش‌های شیمیایی در فرایند FT

فرایند FT یک فرایند پلیمریزاسیون است که به طور عمده هیدروکربن‌های گازی، مایع و جامد را با طیف وسیعی از طول زنجیره، از گاز سنتز تولید می‌کند. این فرایند هیدروکربن‌های گازی ($C_1 - C_4$)، بنزین ($C_5 - C_{10}$)، گازوئیل ($C_{11} - C_{18}$) و واکس (C_{19+}) را تولید می‌کند. رابطه (۳-۱۲) معادله ساده و پایه را برای فرایند FT نشان می‌دهد [۱۲-۱۳].



این معادله پایه را می‌توان برای تولید الکل‌ها (رابطه (۳-۱۳))، آلکن‌ها (رابطه (۳-۱۴)) یا آلکان‌ها (پارافین‌ها) (رابطه (۳-۱۵)) توسعه داد. این واکنش‌ها بسته به کاتالیزورها، فشار و دما، با سرعت‌های مختلفی اتفاق می‌افتند [۱۲-۱۳].



در واقع واکنش مورد نیاز بسیار پیچیده‌تر است و بسته به انواع پارامترهای مختلف شامل طیف وسیعی از واکنش‌ها می‌شود. فرایندهای ترمودینامیکی و جنبشی واکنش تقریباً شناخته شده هستند. ترکیب محصول بدست آمده به شدت به شرایط واکنش وابسته است. کاتالیزور یک عامل تعیین کننده است. علاوه بر این، دمای پایین و فشار زیاد منجر به ایجاد زنجیره‌های طولانی هیدروکربن می‌شود و بالعکس.

سرعت واکنش تقریباً متناسب با مربع فشار جزئی هیدروژن و به طور غیرمستقیم با فشار کربن مونوکسید متناسب است. علاوه بر این، آلکان‌ها بیشتر از آلکن‌ها تولید می‌شوند. فرایند FT در یک زنجیره فرایند برای تولید هیدروکربن‌ها تعبیه شده است. معمولاً این زنجیره فرایند از چهار فرایند تشکیل شده است. در ادامه با جزئیات بیشتری این چهار فرایند توضیح داده می‌شوند [۱۲-۱۵]. این چهار فرایند عبارتند از :

- تولید گاز سنتز (CO و H_2)

- خالص سازی و تصفیه گاز

- فرایند FT

- تصفیه محصولات

۳-۱-۶-۱- تولید گاز سنتز از برق تجدیدپذیر و CO₂ برای ذخیره انرژی و تولید سوخت

روش مربوط به تولید گاز سنتز برای تولید سوخت از الکترولیز آب با برق تجدیدپذیر و همچنین کاهش CO₂ به CO مشابه متاناسیون (رابطه (۱-۳)) است. این فرآیند به طور مفصل در بخش‌های قبل بررسی شده است.

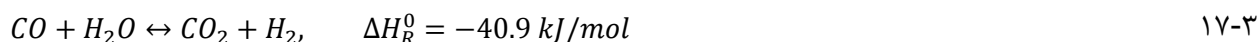
۳-۱-۶-۲- تولید گاز سنتز از مواد اولیه فسیلی و بیوژنیک با استفاده از فرایندهای رایج

علاوه بر تجزیه آب و کاهش CO₂ با استفاده از انرژی تجدیدپذیر، گاز سنتز نیز می‌تواند به طور متداول از طریق گازدهی مواد اولیه فسیلی و بیوژنیک تولید شود. این فرآیندها مشابه تولید ترموشیمیایی هیدروژن است. با فرآیند گاز دهی (با افزودن عامل اکسیداسیون مانند اکسیژن O₂، هوا یا بخار آب) یک سوخت پایه کربن با استفاده از اکسیداسیون جزئی، به مونوکسید کربن اکسید می‌شود. این واکنش را سوزاندن جزئی نیز می‌نامند زیرا سوخت به طور کامل به CO₂ اکسید نمی‌شود. برای تولید گاز سنتز از یک ماده اکسیدکننده غنی از هیدروژن استفاده می‌شود که در بیشتر موارد بخار آب است.

رابطه (۱۶-۳) گازدهی کربن را با استفاده از بخار آب توصیف می‌کند [۱۲-۱۳].



با گازدهی به ذغال سنگ، ۲۵٪ از انرژی موجود در ذغال سنگ جهت تأمین انرژی مورد نیاز واکنش گرماگیر^۱ توصیف شده در رابطه (۱۶-۳) مورد استفاده قرار می‌گیرد. بخش دیگری از انرژی موجود در ذغال سنگ برای تصفیه گاز سنتز استفاده می‌شود تا نسبت صحیح استوکیومتری CO به H₂ برای فرآیند FT داشته باشد. این مسئله با استفاده از یک واکنش تغییر آب-گاز (رابطه (۱۷-۳)) برای افزایش محتوای هیدروژن حاصل می‌شود. نسبت استوکیومتری هیدروژن به مونوکسیدکربن باید ۲ به ۱ باشد (رابطه (۱۲-۳)) [۱۲-۱۳].



اگر از زیست توده به عنوان ماده اولیه استفاده شود، ابتدا باید جهت تولید کربن خالص برای گازدهی، تصفیه شود. در این فرآیند، زیست توده در یک مجرای ضد نفوذ در برابر هوا، به آرامی تا دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد هوا گرم می‌شود. مولکول‌های بزرگ زیست توده تجزیه می‌شوند و در نتیجه ماده جامدی باقی می‌ماند که عمدتاً از کربن (بیوکک^۲) تشکیل شده است.

^۱ Endothermic

^۲ Biocoke

۳-۱-۶-۳- خالص سازی و تصفیه گاز

بسته به فرآیند تولید، ممکن است گاز سنتز به خالص سازی و تصفیه نیاز داشته باشد. روش الکترولیز آب با استفاده از انرژی تجدیدپذیر و افزودن CO₂، بسته به نوع منبع CO₂ تنها به تصفیه محدود گاز نیاز دارد. اما گاز سنتز حاصل از سایر فرآیندهای گازدهی به طور قابل توجهی نیاز به تصفیه بیشتری دارد. گاز سنتز حاوی بسیاری از مواد نظیر فنل^۱، آمونیاک، هیدروژن سولفید و سایر ذرات نامطلوب یا مواد سمی کاتالیزور است که ممکن است فرآیند FT را مختل کنند [۱۲-۱۳].

علاوه بر آنچه که گفته شد، غالباً نسبت H₂ به CO نادرست است و باید این نسبت با استفاده از یک واکنش تغییر آب-گاز و یا با افزودن هیدروژن الکترولیتی تنظیم شود. هیدروکربن های سبک (C₂-C₈) می توانند با استفاده از اصلاح بخار به صورت کاتالیزوری برای فرآیند FT تصفیه شوند [۱۲-۱۳].

۳-۱-۶-۴- توالی فرایند FT

فرآیند FT از چندین مرحله تشکیل شده است [۴-۱۲]:

- جذب ذرات جدا شده در کاتالیزور

- تشکیل محصولات میانه ای

- پلیمریزاسیون زنجیره ای و سایر تبدیلات محصولات میانه ای

- جداسازی محصولات

مرحله سوم در فرآیند سنتز مهمترین مرحله است. پلیمریزاسیون زنجیره ای یک واکنش شیمیایی است که در آن تکپارهای^۲ مشابه یا مختلف هر بار به یک زنجیره پلیمری در حال رشد اضافه می شوند. رشد زنجیره ای به طور کلی توسط رابطه (۳-۱۸) توصیف می شود [۱۲-۱۳].

۱۸-۳

$$C_n + C_1 = C_{n+1}$$

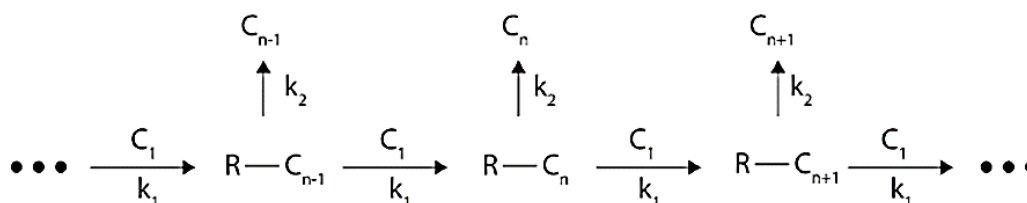
جایی که C₁ مولکول آغازین زنجیره در حال رشد و n تعداد اتم های کربن است.

با توزیع ثابت مولکولی محصولات فیش-تروپش، سنتز از یک سینتیک رسمی پلیمریزاسیون پیروی می کند. می توان آن را به دو واکنش جزئی یعنی رشد زنجیره ای (k₁) و جدایش پلیمر (k₂) تقسیم کرد. شکل ۳-۱۲ شماتیکی از این واکنش را نشان می دهد.

^۱ Phenol

^۲ Monomer

C_1 با هیدروکربن متصل به کاتالیزور ($R-C_n$) واکنش نشان می‌دهد، در نتیجه یک زنجیره بزرگتر ($R-C_{n+1}$) ایجاد می‌کند یا زنجیره را کامل می‌کند و سپس به C_n جدا می‌شود. رشد زنجیره‌ای تا یک حد مشخص ادامه دارد. طول زنجیر تعیین می‌کند که زنجیره بزرگ شود یا جدا شود [۱۲-۱۳].



شکل ۳-۱۲: واکنش فرایند FT

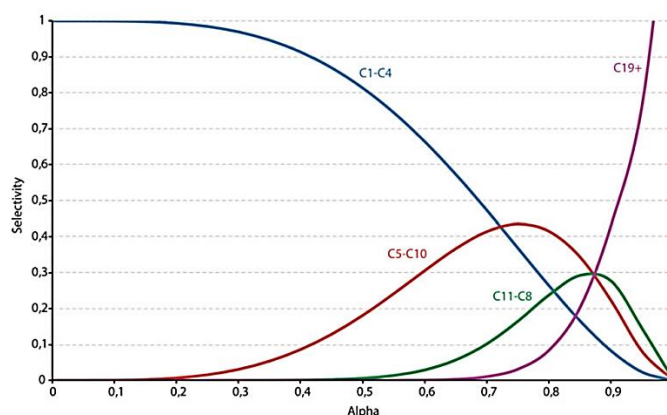
توزیع وزن مولکولی محصولات به طور منحصر به فرد توسط احتمال رشد زنجیره‌ای α تعریف می‌شود [۱۲-۱۳]:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad ۱۹-۳$$

احتمال رشد زنجیره‌ای بر اساس شرایط محیطی و نوع کاتالیزور تعیین می‌شود. توزیع هیدروکربن تابعی از توزیع شولز-فلوری^۱ است که توسط توزیع جرم W_n هیدروکربن‌ها با n اتم کربن تعیین می‌شود [۱۲-۱۳].

$$W_n = n \cdot \alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha)^2 \quad ۲۰-۳$$

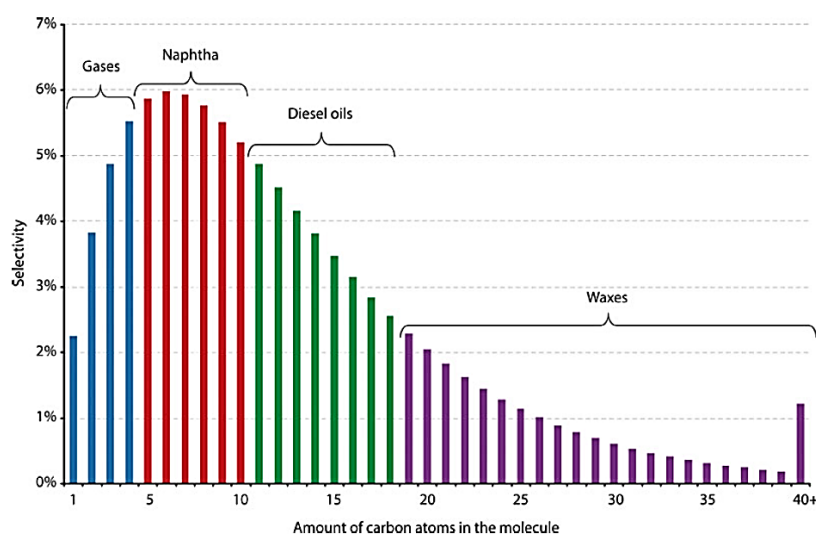
شکل ۳-۱۳ توزیع جرم هیدروکربن‌های گازی ($C_1 - C_4$)، بنزین ($C_5 - C_{10}$)، گازوئیل ($C_{11} - C_{18}$) و واکس (C_{19+}) را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۳: توزیع احتمال برای محصولات فیشر-تروپش

^۱ Schulz-Flory

شکل ۳-۱۴ توزیع محصولات حاصل از یک فرآیند FT با احتمال رشد زنجیره‌ای ۰/۸۵ را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۴: توزیع محصولات حاصل از یک فرآیند FT با احتمال رشد زنجیره‌ای ۰/۸۵

محصولات فیشر-تروپش مطابق با قانون بیان شده در رابطه (۳-۲۰) رفتار می‌کنند. اما در فرآیندهای واقعی، میزان متان معمولاً بیشتر است. دلیل این مسئله آن است که متان از دو طریق یعنی به عنوان یک محصول از طریق پلیمریزاسیون یا به عنوان یک محصول از طریق هیدروژناسیون مستقیم CO قابل تولید است. میزان این واکنش در درجه اول توسط کاتالیزور و دما تعیین می‌شود. همچنین باید هیدروژناسیون تا حد ممکن محدود شود.

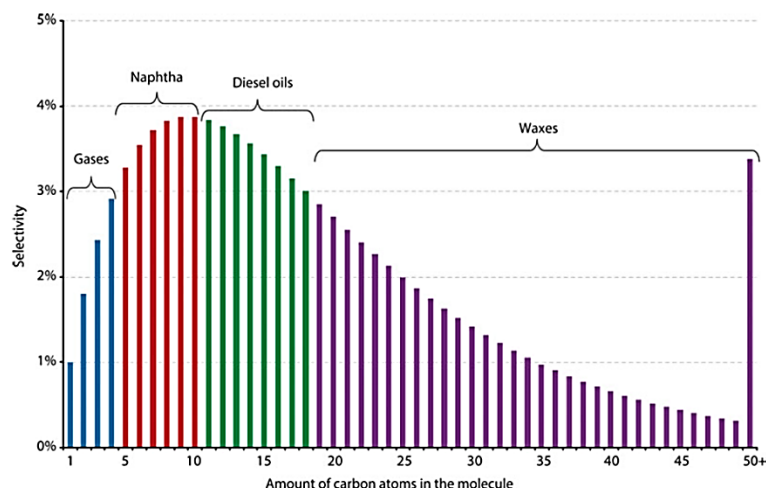
کاتالیزورهای ساخته شده بر اساس فلزات انتقالی نظیر آهن، کبالت، نیکل و روتنیم می‌توانند برای تسهیل پلیمریزاسیون، فرآوری شیمیایی شوند. در این حالت، عناصر به اکسیدهای فلزی متخلخل اعمال می‌شوند. این اکسیدهای فلزی شامل دیاتومیت^۱، زئولیت یا تیتانیوم اکسید است. زیرکونیوم اکسید (ZrO_2) نیز ماده حامل بسیار موثری برای کبالت است زیرا کاتالیزور $Co-ZrO_2$ در دمای شروع ۱۶۰ درجه سانتیگراد کار می‌کند و می‌توان هیدروکربن‌های مایع را با قدرت انتخاب ۹۰٪ در فشارهای محیط تولید کرد. البته مقادیر کمی متان نیز به طور همزمان تولید می‌شود. اما احتمال رشد زنجیره‌ای با این کاتالیزور ۰/۹ برآورد می‌شود [۱۲-۱۳].

تشکیل متان را می‌توان با اصلاح شیمیایی کاتالیزور یا با تغییر گاز سنتز به حداقل رساند. افزودن ۱ تا ۴٪ آمونیاک (NH_3) به گاز سنتز موجب افزایش قدرت انتخاب برای C_{5+} و کاهش تشکیل متان می‌گردد. همچنین توزیع شولز-فلوری افزایش می‌یابد و در نتیجه α بالاتر می‌رود [۱۲-۱۳].

به طور همزمان، از نظر تئوری اصلاح شیمیایی کاتالیزور و تغییر گاز سنتز می‌تواند میزان قدرت انتخاب متان را به یک درصد کاهش دهد و انتخاب هیدروکربن‌های مایع را به حدود ۹۰٪ برساند. شکل ۳-۱۴ و شکل ۳-۱۵ توزیع حاصل

^۱ Diatomite

از محصولات را نشان می‌دهند. به طور واضح، توزیع به سمت هیدروکربن‌هایی با زنجیره بلند تغییر مسیر می‌دهد [۱۳].



شکل ۳-۱۵: توزیع محصولات حاصل از یک فرایند FT با احتمال رشد زنجیره‌ای ۰/۹

۳-۶-۱-۵- تصفیه محصولات

پس از فرآیند FT، محصولات خام به دست آمده تصفیه می‌شوند تا بتوان از آنها به عنوان سوخت‌های سینتیک استفاده کرد [۱۶-۱۲].

- تصفیه بنزین خام (نفتا)^۱: نفتا می‌تواند به عنوان ماده اولیه در صنایع پتروشیمی استفاده شود، یا به وسیله ایزومریزاسیون^۲ مولکول‌ها به بنزین تبدیل شود. در این فرآیند اتم‌ها به صورت جداگانه یا گروهی آرایش خود را در درون مولکول تغییر می‌دهند.

- گازوئیل حاصل از فرآیند FT: گازوئیل حاصل از فرآیند فیشر-تروپش نیز باید ایزومر شود تا در دماهای پایین مشخصات دبی آن با الزامات فنی سوخت‌ها مطابقت داشته باشد.

- واکس‌ها (C₁₉₊): برای تشکیل زنجیره کوتاه هیدروکربن‌ها، با استفاده از هیدروکراکینگ^۳ می‌توان هیدروکربن‌های زنجیره بلند را اشباع کرد. هیدروکراکینگ واکس‌ها در دمای نسبتاً پایین انجام می‌شود به طوری که زنجیره در وسط شکسته می‌شود. پس از شکستن زنجیره، واکنش‌های ثانویه مانند ایزومریزاسیون روی زنجیره‌های شکسته شده انجام می‌شود. این مسئله منجر به ایجاد سوخت‌های سینتیک قابل استفاده می‌شود.

^۱ Naphta

^۲ Isomerizing

^۳ Hydrocracking

۳-۶-۲- راکتورهای مورد استفاده در فرایند FT

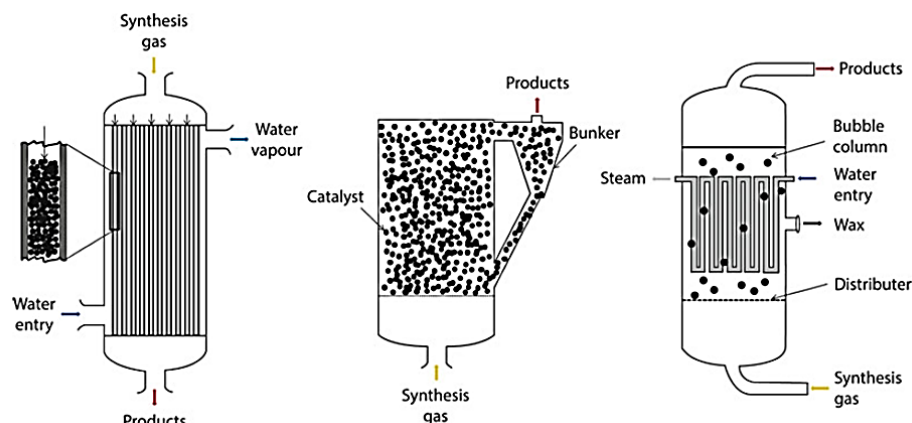
به طور کلی از راکتورهای با بستر ثابت (راکتورهای لوله بسته) در فرایند FT استفاده می شود، اما استخراج گرما به وسیله راکتورهای دوغابی یا راکتور بستر سیال موثرتر است [۱۶-۱۲].

- راکتور لوله بسته: راکتور لوله بسته یک راکتور با بستر ثابت است که شامل حداکثر ۲۵۰۰۰ لوله با قطر ۱۵ تا ۲۵ میلیمتر است. گاز سنتز از بالا به داخل راکتور وارد می شود سپس از طریق لوله های حاوی کاتالیزورهایی که به شکل دانه های ریز جامد هستند جریان می یابد (شکل ۳-۱۶، سمت چپ). به دلیل قطر کم لوله ها، گاز سنتز با سرعت بسیار زیادی از طریق آنها جریان می یابد. این امر باعث تلاطم و در نتیجه انتقال زیاد گرما و جرم می شود. در اطراف قسمت بیرونی لوله ها، آب جریان دارد تا گرمای آزاد شده را به وسیله تبخیر از بین ببرد. سایر روش های کنترل دما شامل استفاده از نمک های مذاب برای ذخیره گرمای نهان است. یک عیب این نوع راکتور این است که گرما به طور مساوی توزیع نمی شود، به این معنی که اتلاف گرما در آب نیز ممکن است ناهمگن باشد. این امر ممکن است منجر به تشکیل نقاط داغ شود که می تواند به کاتالیزور آسیب برساند [۱۶-۱۲].

- راکتور بستر سیال: شکل ۳-۱۶، وسط، راکتور بستر سیال نشان می دهد. ساختار این راکتورها و نحوه عملکردشان بسیار پیچیده بوده و به همین دلیل تا به حال روابط کلی برای مقیاس پذیری آنها ارائه نشده است. به فرآیندی که در راکتورهای بستر سیال صورت می گیرد سیال سازی^۱ گفته می شود. سیال سازی عملیاتی است که در آن بستری از ذرات جامد که روی یک صفحه توزیع کننده قرار گرفته اند، با عبور دادن یک سیال، رفتاری مثل مایع به خود می گیرند. در فرآیند سیال سازی سرعت سیال ورودی بسیار مهم است زیرا اگر سرعت کم باشد فرایند به درستی انجام نمی شود [۱۶-۱۲].

- راکتور سه فاز: راکتور سه فاز (یا راکتور دوغابی) از یک نگهدارنده و یک کوئل خنک کننده تشکیل شده است. نگهدارنده با سوسپانسیون (دوغاب) متشکل از ذرات واکس و کاتالیزور پر شده است (شکل ۳-۱۶، سمت راست). گاز سنتز از پایین وارد راکتور می شود و سپس از طریق توزیع کننده گاز به طور مساوی به سوسپانسیون تزریق می شود. گاز سنتز به وسیله سوسپانسیون تبدیل می شود. هیدروکربن های سبک، آب و گاز سنتزی که تبدیل نشده اند از خروجی بالای راکتور خارج می شوند. هیدروکربن های سنگین تولید شده نیز در وسط راکتور بیرون کشیده می شوند. آب از طریق کوئل خنک کننده جریان می یابد تا به وسیله تبخیر، گرمای آزاد شده را از بین ببرد و راکتور خنک شود. راکتور بزرگتر کنترل دما را آسان تر می کند، اما راه اندازی این راکتور مدت زمان بیشتری را نسبت به یک راکتور لوله بسته صرف می کند. این راکتور همچنین هنوز در مقیاس صنعتی آزمایش نشده است [۱۶-۱۲].

^۱ Fluidization



شکل ۳-۱۶: نمایی از انواع راکتور، سمت چپ: راکتور لوله بسته، وسط: راکتور بستر سیال، سمت راست: راکتور دوغابی

تنها موادی که شرایط زیر را داشته باشند می‌توانند به عنوان کاتالیزور در فرآیند FT مورد استفاده قرار گیرند [۱۶-۱۲]:

- آنها باید از مقاومت مکانیکی و حرارتی بالایی برخوردار باشند.
 - به دلایل اقتصادی، انتخاب کاتالیزور باید بیشتر از جانب هیدروکربن‌های مایع باشد تا هیدروکربن‌های گازی.
 - فلزات انتقالی نظیر آهن (Fe)، کبالت (Co)، نیکل (Ni) و روتنیم (Ru) عناصری هستند که برای استفاده به عنوان کاتالیزور مناسب ترند. آنها بسته به نیازهای خاص، کاربردهای مختلفی دارند.
- جدول ۳-۶: کاتالیزورهای مختلف را با یکدیگر مقایسه می‌کند. انتخاب کبالت و آهن به عنوان کاتالیزور مقرون به صرفه‌ترین حالت است. بنابر این به طور معمول از این عناصر به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. در حال حاضر، روتنیم به دلیل قیمت بالا در بازارهای بین‌المللی، گزینه مناسب برای استفاده در مقیاس صنعتی نیست [۱۳-۱۲].

جدول ۳-۶: مقایسه کاتالیزورهای مورد استفاده در فرایند FT

کاتالیزور	فشار	دما (درجه سانتیگراد)	مناسب برای تولید چه محصولی
نیکل	فشار محیط	۱۵۰-۲۵۰	متان
کبالت	کمی بیشتر از فشار محیط	۱۵۰-۲۵۰	پارافین‌های خطی
آهن	فشار متوسط	۲۰۰-۳۵۰	الفین، پارافین و ترکیبات هیدروکربن شامل اکسیژن (الکل)
روتنیم	فشارهای خیلی بالا (حداکثر ۱۰۰۰ bar)	دماهای پایین (۱۰۰ درجه سانتیگراد)	محصولاتی با وزن مولکولی بالا

۳-۷- جمع بندی و نتیجه گیری

در این فصل از ضابطه به بررسی فناوری ذخیره سازی، متاناسیون و سنتز شیمیایی پرداخته شد. مروری بر متان به عنوان منبع انرژی، منابع PtX و CO₂، انواع متاناسیون شامل شیمیایی و بیولوژیکی، سنتز متانول و فرایند FT که به منظور تبدیل هیدروژن (که به صورت الکترولیتی تولید شده است) به هیدروکربن های مایع یا گازی بکار می رود مباحثی است که این فصل به طور کامل بررسی و تجزیه و تحلیل شد.

فصل ۴

نگهداری و ذخیره سازی
حامل های انرژی شیمیایی

مقدمه

منابع انرژی شیمیایی با توجه به حالت کلی آنها می‌توانند به صورت گازی، مایع یا جامد ذخیره شوند. در این فصل درباره طراحی و عملکرد مخازن، تجهیزات فنی و تأسیسات مورد نیاز بحث می‌شود. در واقع، تمرکز اصلی این فصل بر روی ذخیره‌سازی منابع انرژی شیمیایی گازی است [۱۸ و ۱۷].

۴-۱- ذخیره‌سازی گاز

ایجاد زیرساخت‌های گاز طبیعی در اواسط قرن نوزدهم در آلمان آغاز شد که بعداً گاز شهری نامیده شد. هماهنگی تولید گاز که اساساً به طور ثابت انجام می‌شد با نوسانات روزانه و فصلی تقاضا از جمله مشکلات آن زمان بود. راه حل این مشکل توسعه فناوری ذخیره‌سازی گاز بود. امروزه ذخیره‌سازی گاز به وسیله تأسیسات زیرزمینی با ظرفیت ذخیره‌سازی بسیار زیاد انجام می‌شود.

به همین ترتیب، در انتقال از منابع فسیلی به منابع انرژی تجدیدپذیر، فناوری‌های ذخیره‌سازی مانند PtG نقش فزاینده‌ای را بازی می‌کنند. در حال حاضر، این تغییر فناوری طی یک دوره طولانی مدت اتفاق می‌افتد. در ادامه بر روی ذخیره‌سازی گازهای تجدیدپذیر مانند هیدروژن یا متان تولید شده از برق تجدید پذیر نیز بحث می‌شود [۱۸ و ۱۷].

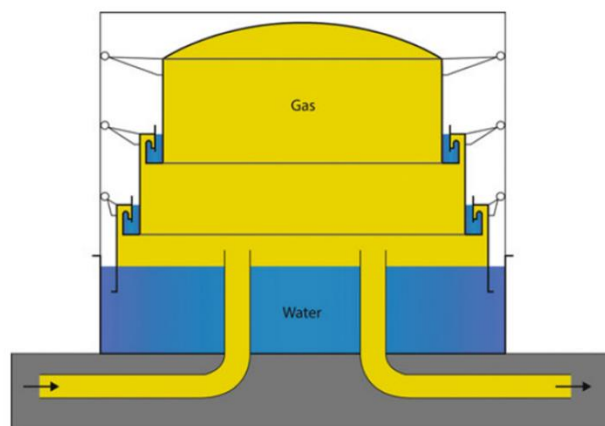
۴-۱-۱- مخازن ذخیره‌سازی

مخازن گاز فشرده بحث شده در این بخش برای ذخیره گاز شهر ساخته شده است. در موارد استثنایی، برخی از انواع مخازن نیز برای ذخیره‌سازی هیدروژن خالص استفاده می‌شود. این بدان معنی است که در اینجا "ذخیره‌سازی انبوه"^۱ به الزامات ذخیره‌سازی گاز شهری اشاره دارد. صنعت گاز طبیعی فعلی و همچنین صنعت انرژی آینده که اساساً مبتنی بر انرژی تجدیدپذیر خواهد بود، به ظرفیت ذخیره‌سازی انبوه با چندین مرتبه بزرگتر از شرایط فعلی نیاز دارد.

اولین تأسیسات ذخیره‌سازی انبوه گاز شهری را گازانبار^۲ نامیدند. در این حالت گاز در یک فشار ثابت و در حجم متغیر ذخیره می‌شد. یک نمونه معمول، مخزن گاز شناور است. در این حالت مخزن ذخیره‌سازی گاز توسط آب احاطه شده تا از هوای بیرون عایق شود. بعداً نگهدارنده‌های گازی تلسکوپی (شکل ۴-۱) ظرفیت ذخیره‌سازی را به طور قابل توجهی افزایش دادند [۱۸ و ۱۷].

^۱ Mass storage

^۲ Gasometer



شکل ۴-۱: گازانبار با طراحی تلسکوپی



شکل ۴-۲: گازانبار نمونه در آلمان

ذخیره‌سازهای گاز تلسکوپی بر مبنای ذخیره‌سازهای گاز از نوع دیسکی^۱ توسعه یافتند که در آنها از یک پیستون تخت در یک سیلندر برای ذخیره گاز در فشار کم استفاده می‌شد. از آنجایی که فشار فقط کمی بالاتر از فشار اتمسفر بود، ظرفیت ذخیره‌سازی این ذخیره‌سازها بسیار محدود بود که این امر موجب گردید که مهندسان تمرکز خود را بر روی مخازن تحت فشار قرار دهند.

^۱ Disc-Type Gas Holder

برخلاف گازانبار، در مخازن تحت فشار، گاز در یک حجم ثابت اما در فشارهای متغیر در یک محدوده خاص نگه داشته می‌شود. مقدار قابل استفاده گاز در این محدوده فشار را گاز کاری^۱ می‌نامند. مقدار گاز باقیمانده در حداقل فشار را گاز بالشتکی^۲ می‌نامند. نسبت گاز کاری به گاز بالشتکی در روش‌های مختلف ذخیره‌سازی تحت فشار متفاوت است. شایان ذکر است هندسه مخازن گازی کروی شکل، به طور قابل ملاحظه‌ای فشار عملیاتی را افزایش می‌دهد و در نتیجه تراکم ذخیره‌سازی انرژی را بالاتر می‌برد (جدول ۱-۴ و شکل ۳-۴) [۱۷ و ۱۸].



شکل ۳-۴: نمایی از مخازن کروی شکل جهت ذخیره گاز

جدول ۱-۴: مشخصات مخزن گاز کروی شکل

قطر کره	۴۰ متر
حداکثر فشار	۱۰ بار
ظرفیت ذخیره‌سازی	۳۳۵۰۰۰ متر مکعب

در حال حاضر از مخازن گازی کروی شکل برای ذخیره‌سازی هیدروژن خالص استفاده نمی‌شود. البته استفاده از مخازن گاز برودتی^۳ برای هیدروژن مایع در صنایع هوا فضا به طور استثنای انجام می‌شود. ذخیره‌سازی لوله‌ای به خطوط لوله گاز که به صورت کم عمق در زیر زمین مدفون شده است اشاره دارد (شکل ۴-۴). به عنوان مثال، در جدول ۲-۴ مشخصات تأسیسات ذخیره‌سازی گاز طبیعی در اردورف سوئیس آورده شده است [۱۷ و ۱۸].

^۱ Working Gas

^۲ Cushion Gas

^۳ Cryogenic Gas Containers



شکل ۴-۴: نمونه‌ای از تأسیسات ذخیره‌سازی لوله‌ای گاز

جدول ۴-۲: مشخصات تأسیسات ذخیره‌سازی گاز طبیعی در اردورف سوئیس

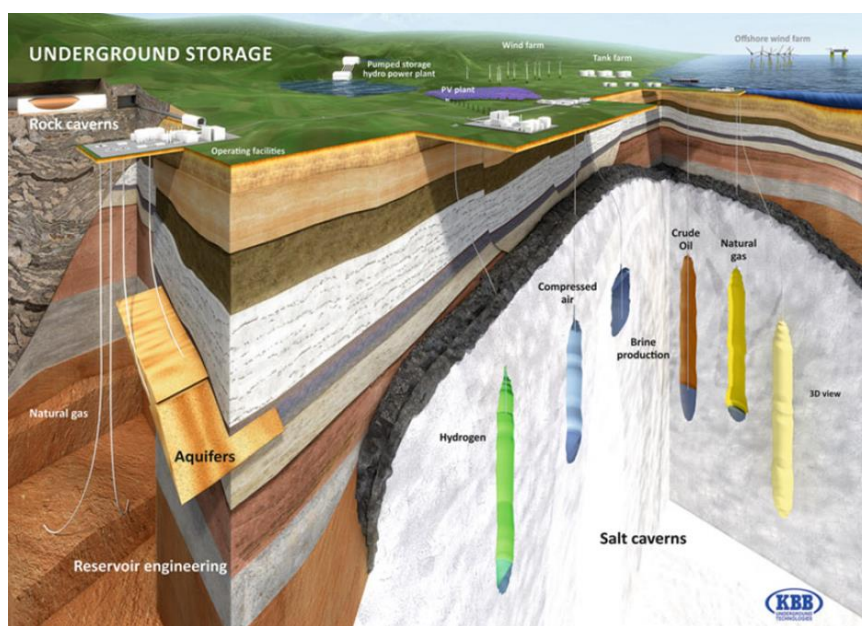
۱۴۰۰ میلیمتر	قطر لوله
۲ متر	عمق دفن لوله‌های ذخیره‌سازی
۴۱۴۰ متر	طول کلی لوله
۶۴۰۰ متر مکعب	حجم هندسی
۱۰۰ بار	حداکثر فشار عملیاتی
۵۷۴۰۰۰ متر مکعب	ظرفیت ذخیره‌سازی

۴-۱-۲- ذخیره‌سازی گاز طبیعی در سازندهای زیرزمینی^۱

به طور کلی، ظرفیت ذخیره‌سازی گاز طبیعی در تأسیسات ذخیره‌سازی روی سطح زمین با امکان‌سنجی اقتصادی حجم هندسی همراه با فشار عملیاتی ذخیره‌سازی محدود می‌شود. در مقابل، سازندهای زیرزمینی به میزان قابل توجهی گاز را ذخیره‌سازی می‌کنند، هزینه پایین‌تری را شامل می‌شوند و نیاز به زمین کمی دارند. علاوه بر این، می‌توان در عمق‌های بیشتر به فشارهای ذخیره‌سازی تا ۲۰۰ bar و بالاتر نیز دست یافت. از آنجایی که ظرفیت ذخیره‌سازی در درجه اول با مقدار حجم و فشار تعیین می‌شود، ابعاد ذخیره‌سازی زیرزمینی با مقیاسی متفاوت‌تر از سطح زمین تعیین می‌شود. ظرفیت مخازن تحت فشاری که در بالا بحث گردید به طور معمول بسیار کمتر از یک میلیون متر مکعب است، این در حالی است که ظرفیت‌های ذخیره‌سازی زیرزمینی به طور متوسط در حدود ۵۰۰ میلیون متر مکعب است [۱۸و۱].

^۱ Geological Formations

شکل ۴-۵ نحوه ذخیره‌سازی زیرزمینی گاز طبیعی را نشان می‌دهد. در ابتدا از چاه‌های خالی شده گاز یا نفت و همچنین سازندهای متخلخل و حامل آب (سفره‌های زیرزمینی آب) برای ذخیره‌سازی استفاده می‌شد. بعدها از حفره‌های نمکی ساخته شده برای ذخیره‌سازی گاز طبیعی استفاده گردید. در بریتانیا و در ایالت تگزاس آمریکا، حفره‌های نمکی مخصوصی طراحی شده است که برای سال‌ها به طور موثر برای ذخیره‌سازی هیدروژن خالص استفاده می‌شود [۱۷ و ۱۸].



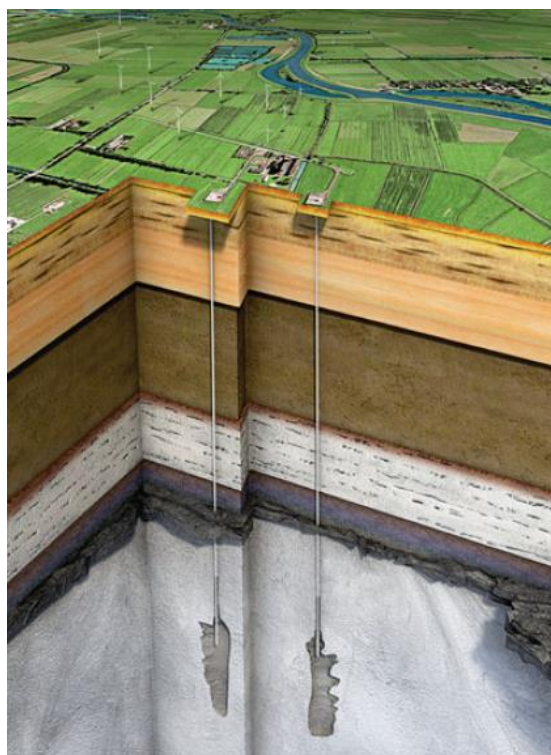
شکل ۴-۵: ذخیره‌سازی گاز طبیعی در سازندهای زیرزمینی

در حال حاضر تمام تأسیسات ذخیره‌سازی گاز در مقیاس بزرگ در سازندهای زیرزمینی که در سراسر جهان استفاده می‌شود دارای ویژگی‌های زیر است [۱]:

- در مقایسه با مخازن روی سطح زمین با دیواره‌هایی با ضخامت چند سانتیمتر، احتمال نشت گاز از دیواره‌های لایه سنگی با ضخامت چند صد متر در سازندهای زیرزمینی بسیار کم است؛
- ظرفیت ذخیره‌سازی بسیار بالا به علت حجم هندسی گسترده و فشار عملیاتی زیاد؛
- حداقل استفاده از سطح زمین؛
- هزینه نصب و بهره‌برداری پایین در مقایسه با تأسیسات ذخیره‌سازی گاز در سطح زمین؛
- در حال حاضر در بسیاری از کشورهای صنعتی با موفقیت اجرا شده است و در نتیجه احتمالاً در آینده به عنوان تأسیسات ذخیره‌سازی گازهایی مانند هیدروژن یا متان تولید شده به وسیله انرژی تجدیدپذیر نیز مقبولیت پیدا می‌کنند.

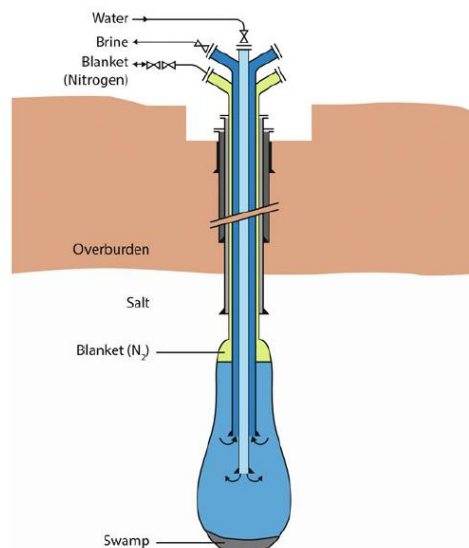
۴-۱-۳- حفره‌های نمکی

حفره‌های نمکی به طور تصنعی در میان سنگ نمک در زیر زمین ساخته می‌شوند (شکل ۴-۶). در جایی که در زیر زمین سازندهای سنگ نمک به اندازه کافی بزرگ و یکپارچه وجود دارد یک چاه استوانه‌ای با قطر کمتر از یک متر، از سطح زمین تا لایه‌های سنگ نمک در زیر زمین فرو می‌رود. سپس در این چاه، لوله‌های فولادی سیمان شده قرار داده می‌شود. یک مزیت عمده این روش این است که می‌توان چاه را بدون انتقال کارگران و ماشین آلات به زیر زمین احداث کرد. در عوض، همه کارها روی سطح زمین انجام می‌شود. بنابراین، در این روش هزینه و زمان صرف شده نسبت به روش‌های معمول استخراج به طور قابل توجهی کمتر است [۱۸ و ۱۹].



شکل ۴-۶: ذخیره‌سازی گاز طبیعی در حفره‌های نمکی

برای تزریق آب و حل کردن سنگ نمک، دو لوله متحدالمرکز در چاه استوانه‌ای شکل تعبیه می‌شود (شکل ۴-۷). محلول آب نمک از مسیر بین لوله داخلی و لوله خارجی به سطح زمین رانده می‌شود و به طور پایدار به دریا انتقال داده می‌شود. سپس با تزریق هوا به درون حفره، باقیمانده محلول آب نمک نیز استخراج می‌شود. در انتها با تست نشت گاز، میزان حفظ گاز در حفره مورد آزمایش قرار می‌گیرد و در نتیجه حفره نمکی آماده ذخیره‌سازی گاز طبیعی می‌گردد [۱۸ و ۱۹].



شکل ۴-۷: نحوه حل کردن سنگ نمک برای ایجاد حفره نمکی در زیرزمین

۴-۱-۳-۱- الزامات زمین‌شناسی و ژئوتکنیکی حفره‌های نمکی

- نقطه ضعف اساسی ذخیره‌سازی زیرزمینی، اعتماد به سازندهای زیرزمینی برای ذخیره‌سازی است. الزامات اولیه برای ساخت حفره‌های ذخیره‌سازی گاز عبارتند از [۱۷ و ۱۸]:
- در دسترس بودن سازندهای نمکی با ابعاد افقی و عمودی کافی؛
 - یک سازند نمکی می‌بایست حداقل ضخامت ۲۰۰ متر در عمق حدود ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ متر را داشته باشد؛
 - داشتن یک راه‌حل مناسب برای بازیافت یا دفع پایدار محلول آب نمک تولید شده.

۴-۱-۳-۲- ابعاد نوعی حفره‌های نمکی

بسته به وضعیت زمین‌شناسی، حجم هندسی حفره‌های ذخیره‌سازی گاز به طور معمول از ۱۰۰ هزار مترمکعب تا حدود یک میلیون مترمکعب متغیر است. فشار عملیاتی به صورت خطی با عمق حفره افزایش می‌یابد. با فرض اینکه سقف حفره در عمق ۱۰۰۰ متر و حجم حفره ۵۰۰ هزار مترمکعب باشد، فشار عملیاتی حاصل بین ۶۰ تا ۱۸۰ bar خواهد بود. این بدان معنی است که یک حفره ۵۰۰ هزار مترمکعبی دارای ظرفیت گرمی ۴۹۰۰ تن برای هیدروژن یا ۴۶ هزار تن برای متان است [۱۷ و ۱۸].

جدول ۳-۴: مشخصات فنی حفره زیرزمینی ذخیره‌سازی گاز طبیعی نمونه

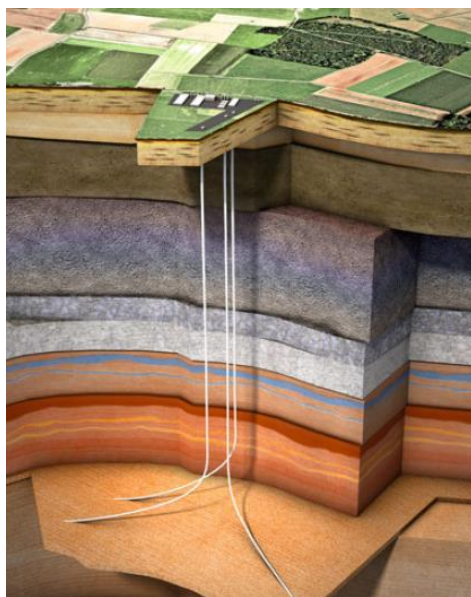
۲۱	تعداد حفره ها
۹۵۰-۱۳۰۰ متر	عمق
حدود ۴۰۰۰۰۰ متر مکعب	متوسط حجم هندسی هر حفره
۱۳۱۹ میلیون متر مکعب	مقدار گاز ذخیره شده
۱,۵ میلیون متر مکعب در ساعت	نرخ استخراج کوتاه مدت

۴-۱-۴- ذخیره‌سازی متخلخل

ذخیره‌سازی متخلخل تا حد زیادی مهمترین نحوه ذخیره‌سازی برای تأمین گاز طبیعی در سراسر کره زمین است. مخازن متخلخل مخازن طبیعی هستند که از بالا توسط سازندهای سنگی بسته شده‌اند. با حفاری در سازندهای سنگی می‌توان به این مخازن دسترسی پیدا کرد. مخازن متخلخل دارای شبکه‌ای از منافذ کوچک و بهم پیوسته هستند. این بدان معنی است که باید چندین چاه حفاری شود تا کانال‌های جریان محدود شوند و مقاومت در برابر جریان گاز در مخزن هنگام پر کردن یا استخراج آن کاهش یابد. فناوری حفاری افقی که در سال‌های اخیر توسعه یافته است می‌تواند زمان پر شدن و استخراج این مخازن را کاهش دهد و همچنین تعداد چاه‌های مورد نیاز را نیز محدود کند [۱۷ و ۱].

۴-۱-۴-۱- مخازن خالی شده نفت و گاز

متداول‌ترین تأسیسات ذخیره‌سازی متخلخل، مخازن تخلیه شده گاز است (شکل ۴-۸). مخازن تخلیه شده را می‌توان به راحتی به مکان‌هایی برای ذخیره‌سازی تبدیل کرد. اگر هیدروکربن‌هایی که در داخل آنها احاطه شده‌اند در طی دوره‌های زمین شناسی هرگز به لایه‌های فوقانی یا سطح زمین نفوذ نکنند، این بدان معنی است که این مخازن غیر قابل نشست می‌باشند. یکی دیگر از مزایای این مخازن این است که لایه‌های سنگی بالای مخزن که آن را از سطح زمین غیر قابل نفوذ می‌کند، قبلاً در حین اکتشاف و استخراج به طور کامل مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، برخی از چاه‌های استخراج که از قبل وجود داشته‌اند می‌توانند برای عملیات ذخیره‌سازی مجدداً مورد استفاده قرار گیرند [۱۷ و ۱].



شکل ۴-۸: ذخیره‌سازی گاز در مخزن متخلخل

الزامات اولیه زمین‌شناسی و ژئوتکنیکی که نشان می‌دهد می‌توان از مخزن هیدروکربنی تخلیه شده برای ذخیره گاز استفاده کرد عبارتند از [۱۷ و ۱]:

- عمق مناسب (ابعاد عمق) به طوری که فشار عملیاتی با شبکه خط لوله متصل به مخزن سازگار باشد.
- تخلخل و نفوذپذیری زیاد برای محل‌های ذخیره‌سازی که غالباً پر و خالی می‌شوند.
- در عمل، تنها حدود ۱۰٪ از مخازن طبیعی تخلیه شده برای تبدیل به مخازن ذخیره‌سازی گاز طبیعی مناسب هستند. چندین فاکتور دیگر باید در نظر گرفته شود که آیا می‌توان از مخزن گاز طبیعی به عنوان مخزن ذخیره‌سازی هیدروژن استفاده کرد یا خیر [۱۷ و ۱]. این موارد عبارتند از :
- پیش از تبدیل به مخزن ذخیره‌سازی، مخزن هیدروکربن معمولاً تنها تا درصد معینی تخلیه می‌شود (به طور معمول ۵۰٪) به عبارت دیگر، گاز ذخیره شده در معرض مقادیر باقیمانده از گازهای مختلف هیدروکربن یا مایعات موجود در مخزن قرار می‌گیرد. به همین دلیل است که معمولاً از مخازن تخلیه شده نفت خام برای ذخیره‌سازی گاز طبیعی استفاده نمی‌شود.
- اگر از مخزنی برای ذخیره‌سازی هیدروژن استفاده می‌شود، فرض بر این است که هیدروژن ذخیره شده توسط هیدروکربن‌ها آلوده خواهد شد. در صورت نیاز به خلوص بالا، باید پس از خارج کردن هیدروژن از مخزن آن را باید با هزینه قابل توجهی روی سطح زمین توسط تأسیسات مربوطه تصفیه کرد.
- از آنجایی که ساختار سنگ مخزن از مواد معدنی مختلفی تشکیل شده است و هیدروژن نیز عنصری بسیار واکنش‌پذیر است، ذخیره هیدروژن در این مخازن ممکن است منجر به واکنش‌های شیمیایی شود. این مسئله می‌تواند منجر به اتلاف هیدروژن و همچنین تشکیل محصولات واکنشی گردد.

- تجربه عملی نشان داده است که ریزاندامگان مانند باکتری‌ها نیز در مخازن وجود دارند که ممکن است با هیدروژن واکنش نشان دهند. این مسئله نیز ممکن است منجر به اتلاف گاز ذخیره شده و تشکیل محصولات واکنشی شود. اگرچه حفره‌های نمکی به طور کلی انتخاب بهتری برای ذخیره‌سازی هیدروژن هستند، اما استفاده از منابع متخلخل ممکن است در آینده برای تأمین کافی نیازهای ذخیره‌سازی در برخی مناطق یا کشورها ضروری باشد. جدول ۴-۴، نمونه‌ای از مشخصات فنی مخزن متخلخل را نشان می‌دهد [۱].

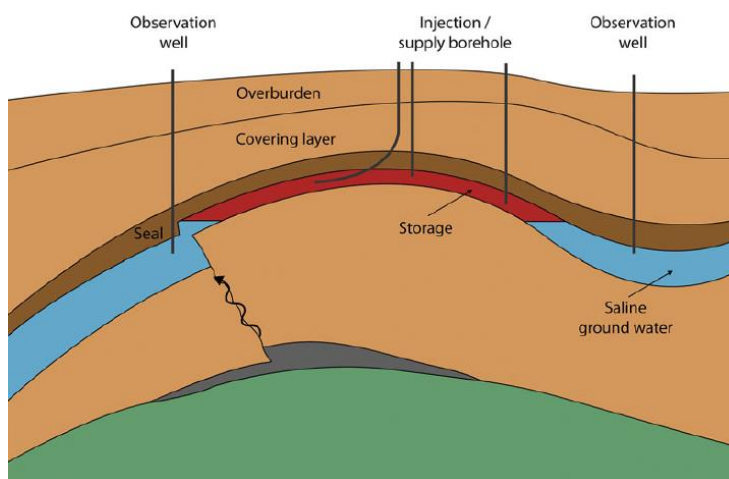
جدول ۴-۴: مشخصات فنی مخزن متخلخل نمونه

عمق	حدود ۱۵۶۰ متر
مقدار گاز ذخیره شده	۱۴۵۰ میلیون متر مکعب
نرخ استخراج کوتاه مدت	۱,۲ میلیون متر مکعب در ساعت

۴-۱-۲-۴- سازندهای آبخوان^۱

چندین دهه است که به طور گسترده از سازندهای آبخوان برای ذخیره‌سازی مقادیر زیادی از گاز طبیعی استفاده می‌شود. سازندهای آبخوان مخازنی طبیعی، متخلخل و قابل نفوذی هستند که در ابتدا به جای گاز طبیعی یا نفت خام، توسط آب حاوی غلظت معینی از نمک پر شده‌اند.

اگر سطح چنین مخزنی توسط لایه سنگی پوشیده شود و این لایه سنگی نیز به شکل گنبدی شکل باشد، می‌توان از آبخوان برای ذخیره‌سازی گاز طبیعی استفاده کرد. در این حالت، چاه‌ها در مخزن ایجاد شده و سپس گاز طبیعی به آن تزریق می‌شود (شکل ۴-۹) [۱۷ و ۱۸].



شکل ۴-۹: ذخیره‌سازی گاز طبیعی در سازندهای آبخوان

^۱ Aquifer Formations

الزامات اولیه زمین شناسی و ژئوتکنیکی برای استفاده از یک سازند آبخوان برای ذخیره‌سازی گاز طبیعی، معمولاً همانند الزامات مربوط به مخازن تخلیه شده هیدروکربنی است. این الزامات شامل یک لایه سنگی گنبدی شکل در بالای سازند است که سطح فوقانی مخزن را به طور کامل می‌پوشاند. عمق مناسب دستیابی به فشار مورد نیاز ذخیره‌سازی و پارامترهای دیگر را امکان‌پذیر می‌سازد.

تفاوت اساسی بین استفاده از مخازن تخلیه شده هیدروکربنی و سازندهای آبخوان برای ذخیره گاز طبیعی این است که خصوصیات زمین شناسی و فنی مخازن آبخوان به طور کامل مورد مطالعه قرار نگرفته است. این بدان معنی است که نمی‌توان به سادگی تعیین کرد که این مخازن از ناحیه سطح فوقانی به طور کامل پوشیده و در برابر نشت گاز غیر قابل نفوذ هستند.

الزاماتی که باید برای استفاده از مخازن آبخوان برای ذخیره‌سازی هیدروژن در نظر گرفت همانند الزامات مربوط به مخازن تخلیه شده هیدروکربنی است. تنها تفاوت در عدم وجود بقایای هیدروکربنی است. البته در این حالت واکنش‌های احتمالی بین هیدروژن و مواد معدنی بسیار واکنش‌پذیر یا موجودات موجود در مخازن نیز یک مشکل است. این واکنش‌ها ممکن است منجر به اتلاف هیدروژن، تولید گازهای نامطلوب یا سایر محصولات واکنش شود که می‌تواند به کانال‌های عبور هیدروژن از مخزن آسیب برساند.

تجربه نشان داده است که در ذخیره‌سازی گاز طبیعی، خطر واکنش با باکتری‌ها، به ویژه در سازندهای آبخوان نسبت به مخازن تخلیه شده هیدروکربنی یا حفره‌های نمکی بیشتر است. این امر بدین دلیل است که نواحی تماس بین فازهای گازی و آبی در سازندهای آبخوان بسیار زیاد است.

به عنوان مثال، جدول ۴-۵ مشخصات ذخیره‌سازی گاز طبیعی در یک سازند آبخوان نمونه را نشان می‌دهد [۱].

جدول ۴-۵: مشخصات ذخیره‌سازی گاز طبیعی در یک سازند آبخوان نمونه

عمق	حدود ۲۱۰۰ متر
مقدار گاز ذخیره شده	۲۱۵ میلیون متر مکعب
نرخ استخراج کوتاه مدت	۰,۴۵ میلیون متر مکعب در ساعت

۴-۱-۵- حفره‌های سنگی و معادن متروکه

۴-۱-۵-۱- حفره‌های حفاری شده متداول (حفره‌های سنگی)

سالهاست که هیدروکربن‌های مایع در حفره‌های سنگی بزرگ حفاری شده و غیرخطی با سنگ بستری نظیر گرانیت ذخیره می‌شوند. اگرچه سنگ‌های این حفره‌ها دارای شکاف است، اما می‌توان از این حفره‌ها برای ذخیره‌سازی استفاده کرد. برای اینکه این حفره‌ها برای ذخیره‌سازی مناسب باشند، باید در زیر سطح آب‌های زیرزمینی قرار داشته باشد. در

این عمق، مقادیر اندک آب زیرزمینی به طور مداوم از طریق شکاف‌ها به داخل محل ذخیره‌سازی جریان می‌یابد و از خروج گاز یا مایع ذخیره شده از طریق ترک‌ها جلوگیری می‌کند. آبی که در انتهای حفره جمع می‌شود باید بر اساس نیاز به بیرون پمپ شود [۱۷ و ۱].

۴-۱-۲- معادن متروکه

معادن متروکه تنها در موارد اندکی برای ذخیره‌سازی گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند. وسعت معادن موجود بسیار زیاد است و این می‌تواند یک مزیت باشد، اما بستن شکاف‌ها و درزهای این معادن که شامل تعداد زیادی تونل می‌باشد، یک چالش اساسی است. چالش دیگر هزینه زیاد برای بستن این درزها و شکاف‌هاست به طوری که اطمینان حاصل شود که این معادن می‌توانند فشار بالای گاز ذخیره شده را حفظ کنند. با توجه به تحرک زیاد مولکول‌های بسیار کوچک هیدروژن، این کار نسبتاً غیر عملی به نظر می‌رسد.

۴-۱-۶- مقایسه فن‌آوری‌های ذخیره‌سازی هیدروژن

جدول ۴-۶ به ارزیابی و مقایسه روش‌های مختلف ذخیره‌سازی گاز هیدروژن می‌پردازد. حفره‌های نمکی بهترین روش برای ذخیره‌سازی هیدروژن با حجم زیاد هستند. این روش ذخیره‌سازی به در دسترس بودن سازندهای مناسب نمکی بستگی دارد. علاوه بر این، دفع صحیح مقادیر زیادی از محلول آب نمک که در حین ساخت این حفره‌ها تولید می‌شود، یک چالش مهم است [۱۷ و ۱].

جدول ۴-۶: ارزیابی و مقایسه روش‌های مختلف ذخیره‌سازی گاز هیدروژن (++) بسیار خوب یا بسیار مناسب، + خوب یا مناسب، -/+: رضایت‌بخش، - نامطلوب و - بد یا نامناسب)

نام پارامتر	مخازن تخلیه شده گاز	سازندهای آبخوان	حفره‌های نمکی
ایمنی	+	+/-	++
نفوذ ناپذیری	+	+/-	++
اثبات نفوذ ناپذیری	+	+/-	++
تجربه عملی	+/-	+/-	++
امکان پذیری	+/-	+/-	++
ظرفیت ذخیره‌سازی	++	++	++
انعطاف‌پذیری	+/-	+/-	++
آلودگی H ₂	-	+/-	+
واکنش‌های H ₂	+/-	-	+
اکتشاف	++	-	+
سرمایه‌گذاری	++	+/-	++
بهره‌برداری	+	+	+

۴-۲- ذخیره‌سازی مایع

طیف وسیعی از منابع انرژی مایع با ویژگی‌های مناسب برای استفاده در بخش‌های مختلف وجود دارد. بخش‌های زیر به مهم‌ترین منابع انرژی امروزی، خصوصیات و نحوه ذخیره‌سازی آنها می‌پردازد.

۴-۲-۱- گاز مایع

۴-۲-۱-۱- مشخصات فنی گازهای مایع

گازهای مایع شامل کلیه گازهای ذخیره شده تحت فشار یا در دمای پایین به صورت مایع است. گاز مایع به طور معمول به LPG^۱ اشاره دارد، اما LPG را نباید با LNG^۲ (گاز طبیعی مایع) یا CNG^۳ (گاز طبیعی فشرده) اشتباه گرفت.

^۱ Liquefied Petroleum Gas

^۲ Liquefied Natural Gas

^۳ Compressed Natural Gas

LNG گاز طبیعی است که برای ذخیره‌سازی و حمل و نقل در فشار محیط تا ۱۶۰- درجه سانتیگراد سرد می‌شود. حجم LNG در شرایط عادی ۱/۶۰۰ حجم گاز طبیعی است [۱۷-۱۸].

اجزای گاز مایع، هیدروکربن‌های اشباع شده (C_nH_{2n+2}) یا اشباع نشده (C_nH_{2n}) با n برابر ۳ یا ۴ است. با LPG، فقط پروپان و بوتان استفاده می‌شود [۱۷ و ۱۸]:

- پروپان (C_3H_8)

- پروپن (C_3H_6)

- بوتان (C_4H_{10})

- بوتن^۱ (C_4H_8)

- متیل پروپان^۲ (ایزوبوتان) (C_4H_{10})

- متیل پروپن^۳ (ایزوبوتن) (C_4H_8)

LPG به عنوان محصول تبدیل نفت خام در پالایشگاه‌ها یا به طور مستقیم در هنگام استخراج نفت خام و گاز طبیعی تولید می‌شود.

۴-۲-۱-۲- مقایسه CNG و LPG

جدول ۴-۷، مقایسه CNG و LPG را نشان می‌دهد [۱۷ و ۱۸].

جدول ۴-۷: مقایسه CNG و LPG

نام پارامتر	LPG	CNG
عدد اکتان	۱۰۵-۱۱۵ (وابسته به ترکیب)	۱۲۰-۱۴۰
ذخیره سازی	مایع در فشار ۸-۱۰ bar و دمای محیط	گاز در فشار ۲۰۰ bar
انتشار CO_2	در مقایسه با وسایل نقلیه بنزینی حدود ۱۵٪ کاهش یافته است	در مقایسه با وسایل نقلیه بنزینی حدود ۲۵٪ کاهش یافته است
ارزش گرمایی	۱۲/۹ کیلووات ساعت به ازای هر کیلوگرم	۱۴ کیلووات ساعت به ازای هر کیلوگرم

۴-۲-۱-۳- ذخیره‌سازی گازهای مایع

مایع‌سازی گازها منجر به تراکم قابل توجهی می‌شود، و در نتیجه حجم ذخیره‌سازی هندسی نیز کمتر می‌شود. برخلاف گاز طبیعی (متان یا هیدروژن)، گازهای موجود در LPG می‌توانند در دمای محیط و فشار کم مایع شوند. این

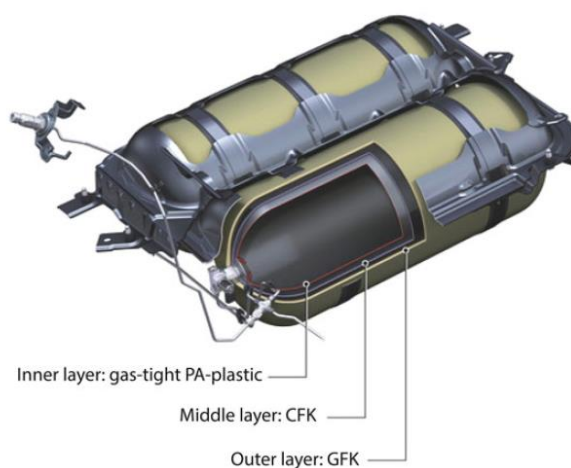
^۱ Butene

^۲ Methylpropane

^۳ Methylpropene

بدان معناست که LPG چگالی انرژی حجمی بالایی دارد. در این میان کنترل آن نیز راحت است و در ایستگاه‌های سوخت نیاز به تغییرات محدودی دارد. در نتیجه، محبوبیت LPG نسبت به CNG در بسیاری از کشورها بیشتر است. مقادیر کم LPG در مخازن استیلی ذخیره می‌شود. در مقادیر زیاد، گاز مایع در بالای سطح زمین و در مخازن تحت فشار کروی و یا در حفره‌های زیر زمینی ذخیره می‌شود. از آنجایی که نقطه جوش گاز طبیعی ۱۶۰- درجه سانتیگراد است، مایع سازی گاز طبیعی به انرژی قابل توجهی نیاز دارد. در نتیجه، گاز طبیعی به طور معمول بوسیله خطوط لوله منتقل و به صورت گازی ذخیره می‌شود. از آنجایی که انتقال به شکل گازی در فواصل زیاد بسیار انرژی‌بر است و به طور کلی از طریق دریا غیرممکن است، در چنین مواردی، گاز طبیعی به LNG تبدیل شده و منتقل می‌شود. پس از انتقال به مقصد، مجدداً به حالت گازی تبدیل شده و مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۷-۱۸].

شکل ۴-۱۰ به عنوان نمونه، شماتیک مخزن گاز CNG در اتومبیل را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۰: شماتیک مخزن گاز CNG اتومبیل

۴-۲-۲- نفت خام

پس از ذغال سنگ، نفت خام محبوب‌ترین منبع انرژی در جهان امروز است. بسیاری از سوخت‌ها و حامل‌های انرژی که در حال حاضر برای بخش انرژی و صنایع شیمیایی مورد نیاز است از نفت خام تولید می‌شوند. ذخیره‌سازی نفت خام نوعی ذخیره‌سازی انرژی است.

۴-۲-۲-۱- مشخصات فنی نفت خام

جدول ۴-۸ لیستی از اجزای تشکیل دهنده نفت خام همراه با نقاط جوش و کاربرد آنها را نشان می‌دهد. این اجزا در پالایشگاه‌ها با فرآیندی به نام تقطیر که از نقاط جوش مختلف اجزا استفاده می‌کند، از نفت خام جدا می‌شوند. در این حالت، هیدروکربن‌ها با زنجیره طولانی با اعمال دمای بالا شکسته می‌شوند. بسته به محصولات مورد نیاز، دما، فشار و کاتالیزورهای مختلف استفاده می‌شود [۱۷-۱۸].

جدول ۴-۸: اجزای تشکیل دهنده نفت خام

نام ماده	نقطه جوش	تعداد اتم‌های کربن	کاربرد
گاز	کمتر از ۲۰ درجه سانتیگراد	C ₁ -C ₄	سوخت، گاز سنتز
نفت سبک	۲۰-۹۰ درجه سانتیگراد	C ₅ -C ₇	حلال
لیگروئین ^۱	۹۰-۱۲۰ درجه سانتیگراد	C ₇ و C ₈	حلال
بنزین	۱۰۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد	C ₇ -C ₁₂	سوخت
نفت سفید	۲۰۰-۳۱۵ درجه سانتیگراد	C ₁₂ -C ₁₆	سوخت هواپیما
گازوئیل	۲۵۰-۳۷۵ درجه سانتیگراد	C ₁₅ -C ₁₈	سوخت
روغن روانکاری	بیش از ۳۵۰ درجه سانتیگراد	C ₁₆ -C ₂₀	روغنکاری
پارافین	نقطه ذوب ۵۰-۶۰ درجه سانتیگراد	C ₂₀ -C ₃₀	شمع
آسفالت	غیر مایع		ساخت جاده
باقیمانده	جامد		سوخت جامد

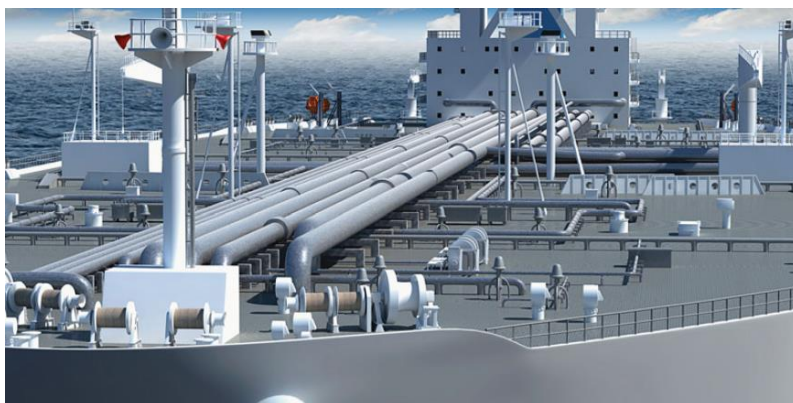
۴-۲-۲-۲- حمل و نقل نفت خام

نفت خام تنها بوسیله کشتی‌های نفتکش با حداکثر گنجایش ۵۰۰ هزار تن از طریق دریا و یا بوسیله خطوط لوله در خشکی حمل می‌شود (شکل ۴-۱۱ و شکل ۴-۱۲). از خطوط لوله برای تخلیه نفت خام در بنادر و یا ذخیره‌سازی آن استفاده می‌شود. همچنین از خطوط لوله برای انتقال ایمن نفت خام به پالایشگاه‌های نفت نیز استفاده می‌شود. حمل و نقل ریلی و جاده‌ای تنها برای توزیع محصولات نفت خام استفاده می‌شود [۱۷-۱۸].



شکل ۴-۱۱: نمایی از یک کشتی نفتکش در کنار دکل حفاری

^۱ Ligroin



شکل ۴-۱۲: نمایی دیگر از یک کشتی نفت کش

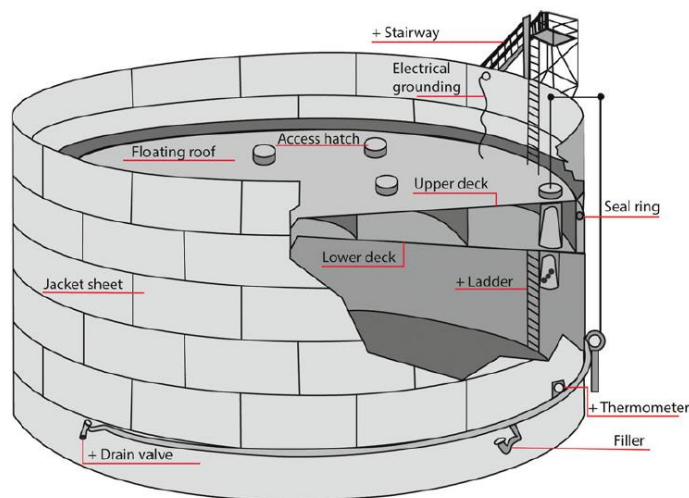
۴-۲-۲-۳- ذخیره‌سازی نفت خام و فن‌آوری‌های آن

نفت خام هم بوسیله فن‌آوری‌های ذخیره‌سازی بالای سطح زمین و هم فناوری‌های ذخیره‌سازی زیرزمینی ذخیره می‌شود. فن‌آوری‌هایی که معمولاً مورد استفاده قرار می‌گیرند مخازن با سقف شناور^۱ و حفره‌های زیرزمینی نمکی هستند. در پالایشگاه‌ها یا برای استفاده‌های تجاری، نفت خام به طور معمول در مخازن فولادی بالای سطح زمین و با حجم‌های مختلف تا ۱۲۵ هزار متر مکعب ذخیره می‌شود [۱۷-۱۸].

شکل ۴-۱۳ نمایی از یک مخزن با سقف شناور را نشان می‌دهد. نفت خام در یک استوانه فولادی قرار دارد که بالای آن سقف شناور قرار می‌گیرد. پیستونی که روی سطح خارجی مخزن قرار گرفته است، از خروج اجزای گازی نفت خام به بیرون و همچنین ورود باران به داخل مخزن جلوگیری می‌کند.

بر خلاف مخازن با سقف ثابت که در گذشته مورد استفاده قرار می‌گرفت، در این مخازن مدرن، هیچ ناحیه‌ای برای تجمع گاز بالاتر از سطح نفت خام وجود ندارد. در نتیجه، عملکرد این مخازن به میزان قابل توجهی ایمن‌تر از مخازن سقف ثابت است. مخزن دارای یک دیواره خارجی دوتایی است و توسط یک دیوار مدور اضافی نیز محصور شده است. سطح پر شدن از طریق فشار عمودی نفت خام و همچنین از طریق سطح سقف شناور تعیین می‌شود. به طور معمول، قطر این مخازن تا ۷۰ متر و حجم آنها به ۱۰۰ هزار متر مکعب می‌رسد [۱۷-۱۸].

^۱ Floating Roof Tanks



شکل ۴-۱۳: نمای از یک مخزن سقف شناور

در صورت وجود سازندهای مناسب زیرزمینی، از مخازن ذخیره‌سازی زیرزمینی برای ذخیره مقادیر بسیار زیاد مانند ذخایر استراتژیک استفاده می‌شود. در آلمان و ایالات متحده آمریکا، مقدار زیادی نفت خام در حفره‌های نمکی ذخیره می‌شود. حفره‌های نمکی برای اهداف ذخیره‌سازی مناسب هستند زیرا سنگ نمک در برابر نفت خام نفوذ ناپذیر و بی اثر است. همچنین هزینه‌های ساخت حفره‌های نمکی نیز نسبتاً کم است. از آنجایی که نفت خام قابل تراکم نیست، برخلاف حفره‌های ذخیره‌سازی گاز، از فشار و انبساط برای بارگیری و تخلیه نمی‌توان استفاده کرد [۱۷-۱۸].

در کشورهایی که سازندهای نمکی مناسبی وجود ندارد، نفت خام در حفره‌های سنگی حفاری شده ذخیره می‌شود. موقعیت‌یابی حفره‌ها و سایر ویژگی‌ها باعث می‌شود مقدار کمی آب زیرزمینی به محل ذخیره‌سازی بریزد و از خروج نفت خام از شکاف‌ها جلوگیری کند. همچنین آب در انتهای حفره‌ها جمع می‌شود و سپس به بیرون پمپاژ می‌شود و حفره‌ها تمیز می‌شوند. شایان ذکر است حفره‌های ذخیره‌سازی متخلخل برای ذخیره نفت خام به دلیل تخلخل و مشکلات متقابل بیولوژیکی، مناسب نیستند [۱۷-۱۸].

۴-۲-۳- سوخت‌های زیستی (زیست سوخت‌ها)

۴-۲-۳-۱- بیواتانول

همانطور که از نام بیواتانول مشخص است، بیواتانول یا اتانول زیستی، الکلی است که از یک منبع بیولوژیکی به دست آمده است. الکل‌ها مشتقات هیدروکربنی هستند. در الکل‌ها، یک اتم هیدروژن با یک گروه OH جایگزین می‌شود. در بخش انرژی، اتانول و متانول می‌توانند به عنوان مواد افزودنی در بنزین استفاده شوند.

فرمول اتانول یا اتیل الکل به صورت C_2H_5-OH است. اتانول بوسیله تخمیر الکلی و به دنبال آن تقطیر گیاهان شیرین، گیاهان نشاسته‌ای یا دانه‌ها تولید می‌شود. بیواتانول یک سوخت زیستی نسل اول است. در حال حاضر برای

تولید سوخت های زیستی نسل دوم از مواد باقیمانده بیوژنیک نظیر کاه یا ضایعات چوب (سلولز) تلاش می شود. سوخت های مذکور می توانند از مواد زائد ارزان قیمت تولید شوند، اما هنوز بازار آنها به اندازه کافی توسعه نیافته است [۱۷ و ۱۸].

جدول ۴-۹ به مقایسه اتانول و بنزین می پردازد. مواد افزودنی می توانند عدد اکتان سوخت های متداول را افزایش دهند تا با راندمان بیشتری بسوزند. مقدار ارزش گرمایی اتانول کمتر از بنزین است [۱۸ و ۱۹].

جدول ۴-۹: مقایسه مشخصات اتانول و بنزین

نام پارامتر	اتانول	بنزین
ارزش گرمایی	۲۶/۸ مگاژول به ازای هر کیلوگرم	۴۲/۷ مگاژول به ازای هر کیلوگرم
چگالی (در دمای ۱۵ درجه سانتیگراد)	۰/۷۹۴ کیلوگرم به ازای هر لیتر	۰/۷۸-۰/۷۲ کیلوگرم به ازای هر لیتر
عدد اکتان	۹۳	۱۰۷

۴-۲-۳-۲- بیودیزل

بیودیزل با ترانس استریفیکاسیون^۱ روغن های نباتی تولید می شود. در آلمان معمولاً از روغن کلزا استفاده می شود که می تواند مستقیماً در موتورهای اصلاح شده نیز بسوزد. هنگامی که روغن نباتی به بیودیزل تبدیل می شود نیازی به اصلاح موتور نیست. بیودیزل می تواند به عنوان سوخت خالص نیز استفاده شود و یا با هر نسبت مشخص به دیزل معدنی^۲ اضافه شود [۱۷-۱۸].

در فرآیند ترانس استریفیکاسیون، یک الکل مونوهیدریک^۳ (معمولاً متانول) به چربی گیاهی (اسیدهای چرب) اضافه می شود که فقط شامل یک گروه OH (گروه هیدروکسیل) است. محصول حاصل از نظر شیمیایی یک متیل استر اسید چرب (FAME^۴) یا متیل استر روغن نباتی است (جدول ۴-۱۰) [۱۸].

جدول ۴-۱۰: مقایسه مشخصات بیودیزل و گازوئیل

نام پارامتر	بیودیزل	گازوئیل
ارزش گرمایی	۳۷/۱ مگاژول به ازای هر کیلوگرم	۴۳/۱ مگاژول به ازای هر کیلوگرم
چگالی (در دمای ۱۵ درجه سانتیگراد)	۸۶۰-۹۰۰ کیلوگرم به ازای هر مترمکعب	۸۲۰-۸۴۵ کیلوگرم به ازای هر مترمکعب
عدد ستان ^۱	۵۱	۵۱

^۱ Transesterification

^۲ Mineral Diesel

^۳ Monohydric

^۴ Fatty Acid Methyl Ester

آلاینده‌های مضر	حدود ۱۰٪ کمتر از گازوئیل	
-----------------	--------------------------	--

۴-۲-۳- ذخیره‌سازی سوخت‌های زیستی

روش ذخیره‌سازی به وضعیت فرآیند بستگی دارد. برای جلوگیری از فرآیندهای تبدیل نظیر اکسیداسیون خودکار، تجزیه چربی و یا پلیمریزاسیون، ذخیره‌سازی باید با دقت انجام شود. فرآیندهای مذکور در اثر قرار گرفتن در معرض اکسیژن، نور، گرما و یون‌های فلزی تسریع می‌شوند. این فرآیندها توسط آنتی اکسیدان‌های موجود در زیست توده نیز مهار می‌شوند، اما این آنتی اکسیدان‌ها با گذشت زمان مصرف می‌شوند. در نتیجه، بسته به نیازهای خارجی، زیست توده نباید بیش از شش تا دوازده ماه ذخیره شود [۱۷-۱۸].

کلاز، دانه‌های ذرت و دانه‌های غلات باید در رطوبت کم ذخیره شوند زیرا در اینجا تلفات مواد خشک ناشی از فرآیندهای اکسیداسیون عملاً ناچیز است. روغن نباتی و بیودیزل در حالت ایده‌آل باید در مخازن خنک، تاریک، ضد هوا و بدون زنگ نگهداری شوند.

در محصولات برداشت شده حاوی شکر، قندها می‌توانند به سرعت توسط فرآیندهای اکسیداسیون مصرف شوند. در نتیجه آنها باید بلافاصله پس از برداشت تبدیل به بیواتانول شوند. سپس بیواتانول می‌تواند به عنوان محصول نهایی در مخازن ذخیره شود [۱۷-۱۸].

۴-۲-۴- متانول و دی‌متیل اتر (DME)

متانول ساده‌ترین عضو گروه الکل‌ها و دارای فرمول مولکولی CH_3OH است. به متانول متیل الکل نیز گفته می‌شود و در شرایط استاندارد مایعی بی‌رنگ و بسیار سمی است. نقطه جوش آن حدود ۶۵ درجه سانتیگراد و نقطه ذوب آن حدود ۹۸- درجه سانتیگراد است. از آنجایی که متانول در گروه هیدروکسیل قرار دارد، در آب بی‌نهایت قابل حل شدن است [۱۷ و ۱۸].

چگالی انرژی متانول تقریباً نصف چگالی انرژی بنزین است (جدول ۴-۱۱). اصولاً برای تأمین انرژی یک ماشین بوسیله متانول در یک مسافت مشابه، دو برابر بنزین باید هزینه کرد. هنگام افزودن متانول به بنزین یک عیب دیگر نیز وجود دارد. برخی از مواد مورد استفاده در ذخیره‌سازی و وسایل نقلیه با متانول سازگار نیستند. متانول می‌تواند باعث خوردگی فلزاتی مانند آلومینیوم یا منیزیم شود. همچنین متانول روی برخی پلاستیک‌ها و لاستیک‌ها تأثیر می‌گذارد و آنها را شکننده یا نرم می‌کند [۱۷ و ۱۸].

جدول ۴-۱۱: مقایسه مشخصات متانول و بنزین

نام پارامتر	متانول	بنزین
-------------	--------	-------

^۱ Cetane Number

ارزش گرمایی	۲۲/۷ مگاژول به ازای هر کیلوگرم	۴۲/۷ مگاژول به ازای هر کیلوگرم
چگالی (در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد)	۰/۷۹ کیلوگرم به ازای هر لیتر	۰/۷۲-۰/۷۸ کیلوگرم به ازای هر لیتر
عدد اکتان	۱۰۰	۹۳
نسبت تراکم	۱۱:۱	۱۰:۱

متانول مزایایی نسبت به بنزین دارد. عدد اکتان متانول در حدود ۱۰۰ است، به این معنی که مخلوط هوا-متانول می تواند در فشار کاری موتور با حجم کمتری فشرده شود. علاوه بر این، سرعت شعله وری متانول بالاتر است، به این معنی که تمیزتر از بنزین می سوزد [۱۷].

نقطه جوش متانول بالاتر از بنزین است زیرا بین اتم های هیدروژن و اکسیژن در مولکول های متانول که در همسایگی یکدیگر هستند، پیوندهای هیدروژنی ایجاد می شود. بنابراین متانول می تواند گرمای بیشتری را جذب کند و اتلاف گرما را بهبود بخشد. همچنین با تغییرات جزئی، موتورهای بنزینی فعلی می توانند از متانول به عنوان سوخت خالص استفاده کنند. امروزه موتورهای استاندارد می توانند مخلوط های بنزین با محتوای متانول تا ۲۰٪ حجمی را بسوزانند. در حال حاضر مخلوط های سوخت، حداکثر ۳٪ مجاز است که متانول داشته باشند [۱۷].

از آنجایی که سوختن متانول هیچ گونه هیدروکربن و اکسید نیتروژن آزاد نمی کند، متانول که به عنوان افزودنی یا به عنوان سوخت خالص استفاده می شود باعث کاهش انتشار ذرات آلاینده در وسیله نقلیه می گردد.

از آنجایی که متانول در گازوئیل محلول نیست، از آن نمی توان به عنوان ماده افزودنی در گازوئیل استفاده کرد. اما متانول را می توان بوسیله فرآیند دی هیدروژناسیون به DME تبدیل کرد. ماده DME یک گاز بی رنگ، غیر خورنده، غیر سمی و سازگار با محیط زیست است که معمولاً به صورت مایع تحت فشار ذخیره می شود. از آنجایی که عدد ستان DME از ۵۵ تا ۶۰ است، از آن می توان به عنوان جایگزین گازوئیل استفاده کرد. دیزل معمولی دارای عدد ستان در حدود ۵۱ است (جدول ۴-۱۲) [۱۸ و ۱۷].

جدول ۴-۱۲: مقایسه مشخصات DME و گازوئیل

نام پارامتر	DME	گازوئیل
ارزش گرمایی	۲۸/۸ مگاژول به ازای هر کیلوگرم	۴۳/۱ مگاژول به ازای هر کیلوگرم
چگالی (در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد)	۰/۶۷ کیلوگرم به ازای هر لیتر	۰/۸۴-۰/۸۹ کیلوگرم به ازای هر لیتر
عدد ستان	۵۵-۶۰	۵۱

۴-۲-۵- مواد حامل هیدروژن مایع (LOHC)^۱

از حامل‌های هیدروژن ارگانیک مایع (LOHC) می‌توان برای ذخیره‌سازی و انتقال هیدروژن در شرایط محیطی به صورت مایعی مانند گازوئیل با تراکم انرژی بالا استفاده کرد. علاوه بر این، می‌توان از LOHC همراه با فناوری‌های تولید هیدروژن و فناوری‌های مصرف هیدروژن برای ایجاد یک سیستم ذخیره‌سازی انرژی استفاده کرد [۱۷ و ۱۸].

۴-۲-۵-۱- ذخیره‌سازی و استخراج با حامل‌های هیدروژن مایع

در صورت نیاز به انرژی، هیدروژن با استفاده از دی هیدروژناسیون کاتالیزوری آزاد می‌شود. سپس از فن‌آوری‌های دیگر برای استخراج و استفاده از هیدروژن استفاده می‌شود. این بدان معنی است که هیدروژناسیون LOHC گرما آزاد می‌کند، اما دی هیدروژناسیون LOHC به گرما نیاز دارد.

در حالت ایده‌آل، حامل هیدروژن ارگانیک مایع در طی فرآیندهای هیدروژناسیون و دی هیدروژناسیون مصرف نمی‌شود. در واقع این حامل فقط به عنوان یک حامل موقت پیوند شیمیایی هیدروژن عمل می‌کند. به دلیل ویژگی‌های خاص، سیستم ذخیره‌سازی LOHC به دو شکل هیدروژنه و دهیدروژنه می‌تواند همانند سایر سوخت‌های مایع ذخیره‌سازی و حمل و نقل شود [۱۷ و ۱۸].

۴-۲-۵-۲- ایمنی

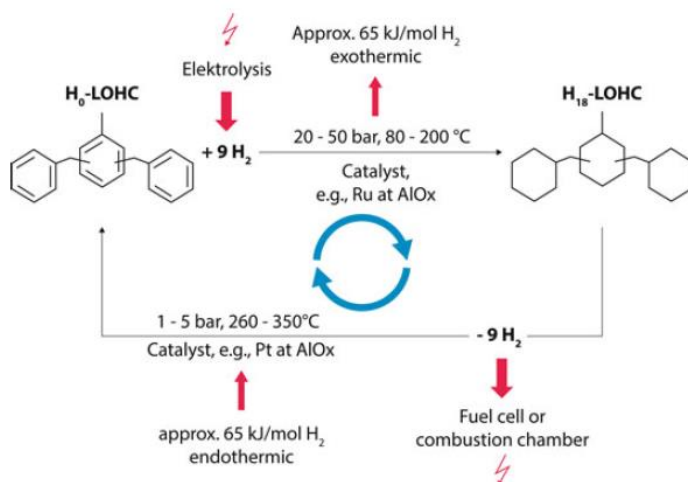
بسیاری از ویژگی‌های ذاتی سیستم مبتنی بر LOHC مانع از آزاد شدن نادرست هیدروژن از حامل مایع به طور تصادفی می‌شود. این ویژگی‌ها شامل ویژگی‌های مواد LOHC هیدروژنه، کاتالیزور ویژه، سطح دمای بالا و منبع گرمایی است که گرمای مورد نیاز فرآیند دی هیدروژناسیون را تأمین می‌کند. تمامی این موارد در کنار یکدیگر موجب ایمنی می‌شوند.

شکل ۴-۱۴ واکنش‌ها و اجزاء در LOHC دی بنزیل تولوئن^۲ (H0-LOHC)/پرهیدرو دی بنزیل تولوئن^۳ (H18-LOHC) را با مقدار گرمای آزاد شده یا مصرف شده نشان می‌دهد [۱۷-۱۸].

^۱ Liquid Organic Hydrogen Carriers

^۲ Dibenzyltoluene

^۳ Perhydrodibenzyltoluene



شکل ۴-۱۴: واکنش‌ها و اجزاء در LOHC دی بنزیل تولوئن (H0-LOHC)/پرهیدرو دی بنزیل تولوئن (H18-LOHC) با مقدار گرمای آزاد شده یا مصرف شده

۴-۲-۵-۳- مزایا و معایب

ذخیره‌سازی هیدروژن با استفاده از LOHC مزایای زیر را ارائه می‌دهد [۱۷ و ۱۸]:

- پیچیدگی کار با هیدروژن به عنوان یک گاز با چگالی کم، نوسانات و اشتعال‌پذیری بالا با تبدیل شدن به یک منبع انرژی ساده شبیه به گازوئیل که به شکل مایع است و قابلیت استفاده در شرایط محیطی را دارد از بین می‌رود.
- چگالی ذخیره‌سازی هیدروژن در سیستم مبتنی LOHC در مقایسه با ذخیره‌سازی فشرده مولکولی بسیار زیاد است. این مسئله به طور قابل توجهی هزینه‌های حمل و نقل و ذخیره‌سازی هیدروژن را کاهش می‌دهد.
- دی هیدروژناسیون یک واکنش کاتالیزوری گرماگیر است. هیدروژن را فقط می‌توان با استفاده از کاتالیزورهای مناسب و با استفاده از گرما و با جلوگیری از آزاد شدن نادرست آن به صورت اتفاقی، در تأسیسات ویژه آزاد کرد.
- هیدروژناسیون یک واکنش کاتالیزوری گرماده است. گرما در دمای حداکثر ۲۰۰ درجه سانتیگراد آزاد می‌شود و می‌تواند برای اهداف مختلفی نظیر گرمایش یا تولید بخار استفاده شود.

معایب ذخیره‌سازی هیدروژن با استفاده از LOHC عبارتند از [۱۷ و ۱۸]:

- بسته به نوع کاربرد، گرمای مورد نیاز برای دی هیدروژناسیون را می‌توان از طریق سوزاندن بخشی از هیدروژن آزاد شده تأمین کرد که این مسئله باعث کاهش راندمان دی هیدروژناسیون تا حدود ۷۳٪ می‌شود.
- فرآیندهای شیمیایی هیدروژناسیون و دی هیدروژناسیون به استفاده از کاتالیزورهایی نیاز دارند که به طور موثر پایداری بلند مدت مواد و همچنین سطح خلوص بالای هیدروژن آزاد شده را حفظ کند.
- برخی از مواد LOHC (به عنوان مثال تولوئن) به عنوان مواد خطرناکی شناخته می‌شوند که به اقدامات احتیاطی و ایمنی خاصی نیاز دارند. اما تولوئن نسبت به بنزین فسیلی خطر کمتری دارد.

- در حال حاضر هنوز مواد اولیه فسیلی برای تولید LOHC مورد نیاز است. تولید مصنوعی یا سینتتیک ممکن است در آینده امکان‌پذیر باشد و ترجیح داده شود.

۴-۳- ذخیره‌سازی جامد

۴-۳-۱- ذغال سنگ

با وجود داشتن بالاترین میزان انتشار CO_2 در میان سوخت‌های فسیلی، ذغال سنگ به شکل ذغال قهوه‌ای و سخت هنوز منبع اصلی انرژی برای تأمین برق در بسیاری از کشورها است. در حال حاضر ۲۵٪ از تولید برق آلمان توسط ذغال سنگ قهوه‌ای انجام می‌شود. سالیانه نزدیک به ۲۰۰ میلیون تن ذغال سنگ قهوه‌ای در چهار منطقه این کشور استخراج می‌شود [۱۸]. علاوه بر این، آلمان سالیانه حدود ۳۰ میلیون تن ذغال سنگ سخت از روسیه، ایالات متحده آمریکا، کلمبیا، آفریقای جنوبی و لهستان وارد می‌کند. سپس این ذغال سنگ‌ها از طریق بنادر با حمل و نقل داخلی یا ریلی به محلی که نیروگاه‌های برق آلمان در آن قرار دارند منتقل می‌شوند. بندرهای دریایی همچنین دارای انبارهایی با ظرفیت ذخیره‌سازی حداکثر دو میلیون تن هستند. در دو میلیون تن ذغال سنگ با ارزش حرارتی حدود ۸ مگاوات ساعت بر تن معادل حدود ۱۶ تراوات ساعت انرژی ذخیره شده می‌شود که ۳۵۰ برابر میزان انرژی ذخیره شده در منابع تلمبه ذخیره‌ای آلمان است. این امر نقش اساسی ذخیره‌سازی انرژی شیمیایی را نشان می‌دهد. همچنین نشان می‌دهد که در مقایسه با سایر منابع ذخیره‌سازی، چگالی انرژی ذخیره‌سازی انرژی شیمیایی در بالاترین حد است [۱۸].

تأسیسات نیروگاه‌ها دارای انبارهای ذغال سنگ با ظرفیت‌های مختلف از ده‌ها هزار تن تا چند صد هزار تن هستند. از این انبارها برای ذخیره‌سازی انواع مختلف ذغال سنگ که فقط در ترکیب‌های خاص می‌توانند سوزانده شوند، استفاده می‌شود. همچنین این انبارها به انبارهای غیر فعال و فعال تقسیم می‌شوند.

انبارهای فعال برای تحویل ذغال سنگ به نیروگاه‌ها استفاده می‌شود. از انبارهای غیر فعال برای ذخیره‌سازی طولانی مدت جهت جبران کمبودهای موجود استفاده می‌شود. بسیاری از انواع ذغال سنگ برای ذخیره‌سازی طولانی مدت مناسب نیستند زیرا مستعد احتراق خود به خودی هستند. بنابراین اکثر تأسیسات صنعتی انبارهای ذخیره‌سازی غیر فعال ندارند. همچنین آتش‌سوزی انبارها یک خطر بزرگ اقتصادی و زیست محیطی است.

به طور کلی، ذغال سنگ را می‌توان در انبارهای روباز، انبارهای زیرزمینی یا سالن‌ها ذخیره کرد (شکل ۴-۱۵). ذخیره‌سازی در فضای روباز یک نوع ذخیره‌سازی بسیار ساده است که به راحتی برای مقادیر زیاد طراحی می‌شود. ذغال سنگ را می‌توان در انبارهای روباز مخروطی، طولی و منطقه‌ای ذخیره‌سازی کرد [۱۸].



شکل ۴-۱۵: ذخیره‌سازی روباز ذغال سنگ در مجاورت یک نیروگاه برق

به طور معمول، از ذخیره‌سازی به صورت سالن (مسقف) برای محافظت در برابر انتشار گرد و غبار و آلودگی آب استفاده می‌شود. ذغال سنگ در معرض اکسیژن اکسید می‌شود و گرما تولید می‌کند. این مسئله می‌تواند موجب احتراق خود به خودی ذغال سنگ گردد. در نتیجه، سیستم‌های ایمنی در برابر آتش نیز مورد نیاز است. این سیستم‌های ایمنی بسیار گران هستند، زیرا مهار آتش در سالن‌ها بسیار دشوارتر از فضای باز است. این بدان معنی است که الزامات حفاظت از پرسنل محل نگهداری از ذغال سنگ نیز بالا است. علاوه بر ذخیره‌سازی ذغال سنگ برای تامین انرژی نیروگاه‌ها، این منابع انرژی در انبارهای کوچک خانگی نیز ذخیره می‌شوند (شکل ۴-۱۶) [۱۸].



شکل ۴-۱۶: انبار خانگی ذخیره‌سازی ذغال سنگ سخت برای تامین گرما

۴-۳-۲- زیست توده

ذخیره‌سازی زیست توده به طور معمول از زمان برداشت تا زمان مصرف به عنوان منبع انرژی انجام می‌شود. تولیدکنندگان، توزیع کنندگان و یا حتی مصرف کنندگان می‌توانند زیست توده را ذخیره کنند. از آنجایی که با محصولات انرژی‌زا و چوب، زمان برداشت و مصرف اغلب ماه‌ها طول می‌کشد، ذخیره‌سازی زیست توده به نوعی ذخیره‌سازی فصلی محسوب می‌شود. از فناوری‌های ذخیره‌سازی که در ادامه توضیح داده می‌شود، می‌توان برای ذخیره‌سازی زیست توده استفاده کرد.

۴-۳-۲-۱- ذخیره‌سازی در فضای باز

- ذخیره‌سازی بدون محافظت در برابر آب و هوا: در این حالت، زیست توده درشت روی پالت‌ها یا زمین‌های شنی ریخته می‌شود یا به صورت فله روی زمین سخت عایق‌بندی شده از رطوبت انباشته می‌شود. در هر دو مورد، باید از زیست توده در برابر آلودگی محافظت شود.

- ذخیره‌سازی با محافظت در برابر آب و هوا: در این حالت، چوب‌های ذخیره شده معمولاً روی زمین عایق‌بندی شده از رطوبت انباشته و در برابر باران محافظت می‌شوند (شکل ۴-۱۷). علاوه بر این، باید تهویه کافی برای گرما و رطوبت هوای تولید شده در هنگام ذخیره‌سازی وجود داشته باشد. این مستلزم قرار دادن تخته‌های چوب با فاصله از یکدیگر و از دیوارهای ساختمان است. پارچه‌های برزنت پلاستیکی می‌توانند برای پوشاندن مواد جامد فله مانند خرده چوب یا سیلاژ ذرت و یا علف خشک استفاده شوند (شکل ۴-۱۸ و شکل ۴-۱۹) [۱۷-۱۸].



شکل ۴-۱۷: ذخیره‌سازی زیست توده، ذخیره‌سازی چوب در فضای باز



شکل ۴-۱۸: نمونه‌ای از ذخیره‌سازی زیست توده: سیلاژ ذرت در یک سیلوی متحرک (نمای جلو)



شکل ۴-۱۹: نمونه‌ای از ذخیره‌سازی زیست توده: سیلاژ ذرت در یک سیلوی متحرک (نمای بالا)

۴-۳-۲- ذخیره‌سازی در سالن

زیست توده را می‌توان در سالن‌ها یا انبارها ذخیره کرد (شکل ۴-۲۰). برای خشک کردن زیست توده و جلوگیری از آسیب رسیدن به آن در برابر رطوبت، تهویه مناسب لازم است. در حالت ایده‌آل، کف سالن باید دارای سیستم زهکشی برای جمع‌آوری و از بین بردن رطوبت و آب باشد. مواد جامد انباشته شده مانند تراشه‌های چوب، یونجه یا کاه نیز به بوسیله یک مانع به اندازه کافی قوی مهار می‌شوند تا فشار ناشی از این مواد تحت کنترل درآید. مواد ساقه‌ای نظیر کاه، اغلب به صورت فشرده و به صورت بسته‌ای ذخیره می‌شوند (شکل ۴-۲۱) [۱۷-۱۸].



شکل ۴-۲۰: نمونه‌ای از ذخیره‌سازی زیست توده: تراشه‌های چوب در یک سالن



شکل ۴-۲۱: نمونه‌ای از ذخیره‌سازی زیست توده: بسته‌های کاه در یک انبار

۴-۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این فصل از ضابطه با عنوان ذخیره‌سازی و نگهداری به روش‌های مختلف ذخیره‌سازی گاز، مایع و جامد پرداخته شد.

فصل ۵

فن آوری‌های تبدیل و استخراج انرژی

مقدمه

برای تبدیل انرژی ذخیره شده در قالب منابع انرژی جامد، مایع و گاز به انرژی الکتریکی، گرمایی و غیره به فناوری‌های مختلفی نیاز است. در این بخش به فناوری‌های مختلف برای تبدیل انرژی پرداخته می‌شود.

۵-۱- تولید انرژی الکتریکی با استفاده از مفهوم CHP^۱

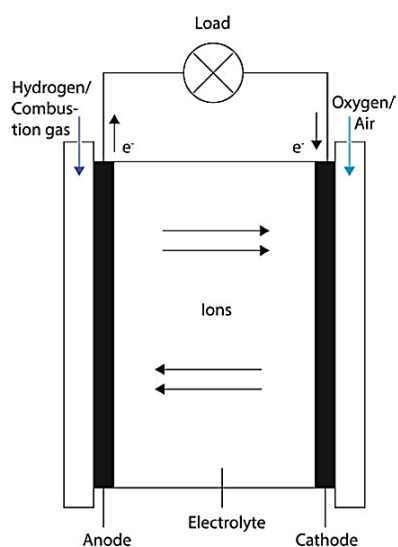
تولید CHP شامل نیروگاه‌هایی است که انرژی الکتریکی و گرما تولید می‌کنند. به طور همزمان از انرژی حرارتی تولید شده در این فرآیند نیز بهره‌برداری می‌شود. در اصل CHP می‌تواند برق یا گرما یا شامل هر دو باشد [۱۸ و ۱۲ و ۷ و ۱].

۵-۱-۱- پیل سوختی و اصول عملکردی آن

پیل‌های سوختی از الکترولیز معکوس استفاده می‌کنند. شکل ۵-۱ اصول طراحی پیل سوختی را نشان می‌دهد. پیل سوختی حاوی دو الکتروکد متخلخل (نفوذپذیر گاز) و فعال به صورت کاتالیزوری است. کاتالیزوری به این معنی است که ویژگی‌های ماده الکتروکد، انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش می‌دهد. هیدروژن خالص یا گاز احتراق حاوی هیدروژن در اطراف آند جریان دارد و باعث آزاد شدن الکترون (اکسیداسیون) می‌شود. عامل اکسیداسیون در کاتد یا اکسیژن خالص O_2 است یا هوا (با درصد حجمی ۲۱٪ اکسیژن). الکتروکدها توسط یک الکترولیت از یکدیگر جدا می‌شوند تا سرعت واکنش شیمیایی را کنترل کنند. الکترولیت که نفوذپذیر گاز و هادی یون است موجبات واکنش اکسی هیدروژن و آزادسازی انرژی به صورت انفجاری را فراهم می‌سازد [۱۲ و ۷ و ۱].

ابتدا هیدروژن موجود در آند الکترون‌های خود را آزاد کرده و به یون‌های H^+ یونیزه می‌شود. سپس الکترون‌های آزاد شده از طریق یک هادی الکتریکی از آند به کاتد می‌روند، جایی که جریان ایجاد شده می‌تواند توسط یک بار الکتریکی استفاده شود. الکترون‌ها پس از رسیدن به آند، مولکول‌های اکسیژن را به یون‌های O^{2-} تجزیه می‌کنند. بسته به نوع پیل سوختی، یون‌های O^{2-} یا از طریق الکترولیت به آند منتقل می‌شوند و در آنجا با یون‌های H^+ واکنش می‌دهند و آب (H_2O) تولید می‌کنند و یا بالعکس (شکل ۵-۱) [۱۲ و ۷ و ۱].

^۱ Combined Heat and Power



شکل ۵-۱: شماتیک پیل سوختی و نحوه کارکرد آن

۵-۱-۲- انواع پیل سوختی

معیارهای اصلی که انواع مختلف پیل سوختی را از هم متمایز می کند، الکترولیت، گاز احتراق و دمای عملیاتی است. جدول ۵-۱ و شکل ۵-۲ انواع مختلف پیل های سوختی به همراه عوامل اکسایش و کاهش را نشان می دهند [۱۸ و ۱۲ و ۱۷].

جدول ۵-۱: انواع پیل سوختی به همراه عوامل کاهش، اکسایش، الکترولیت و محدوده دمایی

نوع	نام	عامل کاهش	الکترولیت	محدوده دمایی (درجه سانتیگراد)	عامل اکسایش
AFC ^۱	پیل سوختی قلیایی	H ₂	پتاسیم هیدروکسید	۲۰-۹۰	O ₂
DM-FC ^۲	پیل سوختی متانول مستقیم	CH ₃ O	غشای رساننده پروتون	۶۰-۱۳۰	O ₂ ، هوا
MC-FC ^۳	پیل سوختی کربنات مذاب	CH ₄ ، H ₂ ، گاز احتراق شامل H ₂	K ₂ CO ₃ ، Li ₂ CO ₃	۶۰۰-۶۵۰	O ₂ ، هوا
PA-FC ^۴	پیل سوختی اسید فسفریک	H ₂	H ₃ PO ₄	۱۶۰-۲۲۰	O ₂ ، هوا
PEM-FC ^۵	پیل سوختی غشای تبادل پروتون	H ₂ ، گاز احتراق شامل H ₂	غشای پلیمری رساننده پروتون	۶۰-۱۲۰	O ₂ ، هوا
SO-FC ^۶	پیل سوختی اکسید جامد	CH ₄ ، H ₂ ، گاز احتراق شامل H ₂	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	۸۰۰-۱۰۰۰	O ₂ ، هوا

از آنجایی که امروزه پیل‌های سوختی PEM نسبت به سایر پیل‌های سوختی متداول‌تر هستند، در این بخش جزئیات بیشتری در مورد این نوع پیل سوختی مطرح می‌شود.

در پیل سوختی PEM، الکترولیت یک غشای رساننده پروتون بر پایه پلیمر است. الکترودها معمولاً حامل‌های کربن یا فلز هستند که با کاتالیزور پلاتین پوشانده می‌شوند. مزیت این پیل‌های سوختی آن است که می‌توان به جای اکسیژن از هوا به عنوان عامل اکسایش در آنها استفاده کرد. علاوه بر این، پیل‌های سوختی غشایی دارای چگالی انرژی بالایی هستند. از مشکلات این نوع پیل سوختی می‌توان به عمر کوتاه غشا و دشواری یافتن مواد مناسب برای الکترودها اشاره کرد.

^۱ Alkaline Fuel Cell

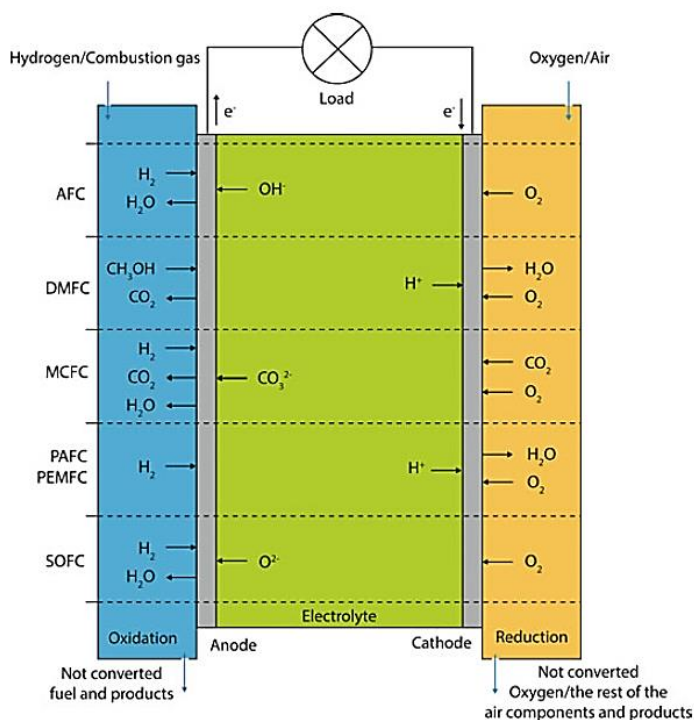
^۲ Direct Methanol Fuel Cell

^۳ Molten Carbonate Fuel Cell

^۴ Phosphoric Acid Fuel Cell

^۵ Proton Exchange Membrane Fuel Cell

^۶ Solid Oxide Fuel Cell



شکل ۵-۲: واکنش ها و مواد با انواع مختلف پیل های سوختی

واکنش های زیر در یک پیل سوختی PEM رخ می دهد [۱۲ و ۱]:

واکنش آند (اکسایش):



واکنش کاتد (کاهش):



واکنش کامل (اکسایش-کاهش):



۵-۱-۳- اصول ترمودینامیکی مرتبط با پیل سوختی

مزیت پیل های سوختی نسبت به واکنش اکسی هیدروژن این است که مستقیماً انرژی پیوند شیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می شود بدون اینکه در ابتدا انرژی گرمایی تولید شود. در نتیجه پیل ها حتی در زیر بارهای جزئی بسیار

کم صدا و با راندمان بالاتری هستند. آنها به راندمان تبدیل انرژی کارنو^۱ وابسته نیستند و مقادیر زیادی گرمای اتلافی تولید نمی‌کنند. تبدیل انرژی تنها با تغییر ΔG_R آنتالپی آزاد (یا پتانسیل گیبس) محدود می‌شود. این بدان معنی است که حداکثر انرژی قابل تبدیل با رابطه (۴-۵) محاسبه می‌شود [۱۲و۱]:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S \quad ۴-۵$$

جایی که تشکیل آنتالپی ΔH_R در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و فشار ۱ bar $-۲۸۵/۸۳$ کیلوژول بر مول است، در نتیجه رابطه (۵-۵) برقرار است [۱۲و۱]:

$$\Delta G_R = -237.13 \frac{kJ}{mol} \quad ۵-۵$$

از آنجایی که در واقعیت، انرژی تبدیل شده به دلیل تغییر در آنتروپی کمتر است، ولتاژ قابل دستیابی سلول U_{rev} برابر با $۱/۲۲۹$ ولت است. این در حالی است که حداکثر ولتاژ سلول U_{max} از لحاظ تئوری برابر با $۱/۴۸۱$ ولت است. بنابراین بازده ترمودینامیکی با نسبت بین این دو مقدار تعیین می‌شود [۱۲و۱]:

$$U_{rev} = -\frac{\Delta G_R}{z \cdot F} \quad ۶-۵$$

$$U_{max} = -\frac{\Delta H_R}{z \cdot F} \quad ۷-۵$$

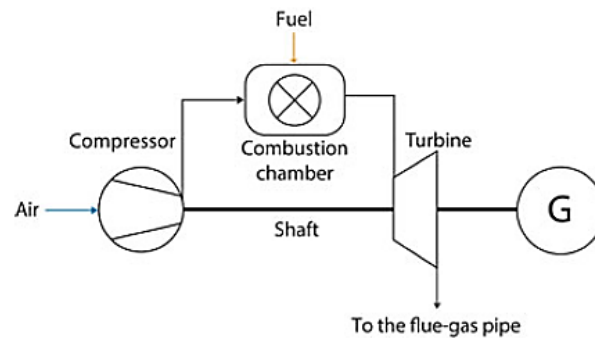
$$\eta_{rev} = \frac{|\Delta G_R|}{|\Delta H_R|} = \frac{U_{rev}}{U_{max}} = 0.83 = 83\% \quad ۸-۵$$

که در روابط فوق، z تعداد الکترون‌ها به ازای هر مولکول و F ثابت فارادی (96.485 As/mol) است [۱۲و۱].

۵-۱-۴- نیروگاه‌های مبتنی بر توربین گازی

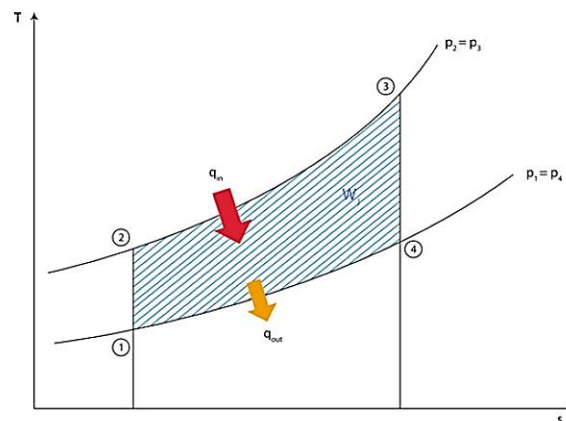
تأمین انرژی به طور فزاینده‌ای به توربین‌های گازی جهت تأمین پیک بار، استفاده در نیروگاه‌های سیکل ترکیبی و استفاده در تولید CHP متکی است. توان نامی الکتریکی این توربین‌ها از چند کیلووات (توربین‌های میکرو) تا چند صد مگاوات (نیروگاه‌های سیکل ترکیبی) متغیر است. اصطلاح "توربین گازی" به سوختی که ممکن است گاز، مایع یا جامد باشد اطلاق نمی‌گردد بلکه به عامل محرک توربین که گاز است اشاره دارد. نیروگاه‌های توربین گازی به دلیل زمان کوتاه راه‌اندازی هفت تا پانزده دقیقه‌ای و هزینه کم سرمایه‌گذاری، به عنوان نیروگاه‌هایی که می‌توانند برای جبران پیک بار مورد استفاده قرار گیرند به کار می‌روند. شکل ۳-۵ طراحی و عملکرد این نوع توربین‌ها را نشان می‌دهد [۱۲و۱۸و۱۷و۱].

^۱ Carnot



شکل ۵-۳: نحوه عملکرد توربین گازی

اجزای اصلی نیروگاه های مبتنی بر توربین گازی شامل ورودی هوای تازه، کمپرسور، محفظه احتراق، توربین و ژنراتور هستند. ابتدا هوای ورودی در کمپرسور فشرده می شود، در محفظه احتراق تا دمای حدود ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد گرم می شود و سپس در توربین از حالت فشرده خارج می شود و آنتالپی آن آزاد می شود. این امر موجب می شود که ژنراتور متصل به شفت توربین به حرکت درآید و انرژی مکانیکی به انرژی الکتریکی تبدیل شود. تأسیسات توربین گازی از چرخه ژول^۱ استفاده می کند. این چرخه با نمودار T-s در شکل ۵-۴ نشان داده شده است [۷۱۸].



شکل ۵-۴: نمودار T-s چرخه ژول

توربین های گازی از یک منبع گرمایی ثابت و هم فشار^۲ استفاده می کنند. در یک چرخه ژول ایده آل، مراحل کار عبارتند از [۷۱۸]:

- ۱-۲: هوا در توربو کمپرسور از فشار محیط به فشار بالاتر به صورت آیزنتروپیک^۳ (فرآیندی که در آن آنتالپی ثابت است) فشرده می شود که این امر باعث افزایش دمای هوا می گردد.

^۱ Joule Cycle

^۲ Isobaric

^۳ Isentropic

- ۲-۳: هوای فشرده شده همراه با سوخت از محفظه احتراق عبور می‌کند. مخلوط سوخت و هوا در این محفظه احتراق می‌یابد. از آنجایی که فشار ثابت باقی می‌ماند اما دما افزایش می‌یابد، این مرحله منبع گرمایی هم فشار نامیده می‌شود.

- ۳-۴: جریان هوا از حالت فشرده در توربین خارج شده و به فشار محیط باز می‌گردد. توربین باعث تولید کار، حرکت ژنراتور و کمپرسور می‌شود. درجه حرارت نیز در حالت آیزنتروپیک کاهش می‌یابد.

- ۴-۱: خروجی به صورت هم فشار در جو منتشر می‌شود. این امر موجب آزاد شدن گرما در جو می‌گردد. ناحیه هاشور خورده در شکل ۴-۵ متناسب با کار خاص توربین است. این تفاوت بین کار تولید شده توسط توربین و کار مصرف شده توسط کمپرسور تعیین می‌شود و حداکثر مقداری را که می‌تواند به انرژی الکتریکی تبدیل شود تعریف می‌کند. علاوه بر این، Q_{zu} انرژی گرمایی تأمین شده و Q_{ab} انرژی گرمایی تلف شده در چرخه خنک‌کننده است. در واقع، تلفاتی در چرخه ژول وجود دارد. افت فشار برگشت ناپذیر توربین، کمپرسور و کانال‌های جریان به دلیل احتراق ناقص در محفظه احتراق می‌توانند از جمله دلایل این تلفات باشند. این تلفات منجر به کاهش ظرفیت توربین و ظرفیت کمپرسور می‌شود. این امر به نوبه خود قدرت موثر را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد، به این معنی که انرژی کمتری در اختیار ژنراتور است [۷۱۸].

توربین‌های بخار در دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتیگراد کار می‌کنند. آنها بخشی از یک سیستم گردش آب بسته هستند که به طور مداوم آب را بخار می‌کند، آن را بیش از حد گرم می‌کند و سپس دوباره آن را در چرخه خنک‌سازی ممتداً می‌کند [۷۱۸].

در نیروگاه‌های گازی و بخار، توربین‌های بخار منحصراً توسط جریان بخار گرم به حرکت در می‌آیند. در مقابل، احتراق مخلوط گاز و هوا در توربین‌های گازی به معنای تماس مستقیم آنها با گازهای احتراق داغ است. از آنجایی که دما در توربین می‌تواند به ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد برسد، خنک‌کننده پره توربین لازم است. بدون خنک‌شدن، مواد پره به سرعت فرسوده و خراب می‌شوند [۷۱۸].

۵-۱-۵- نیروگاه‌های مبتنی بر توربین‌های گازی و بخار

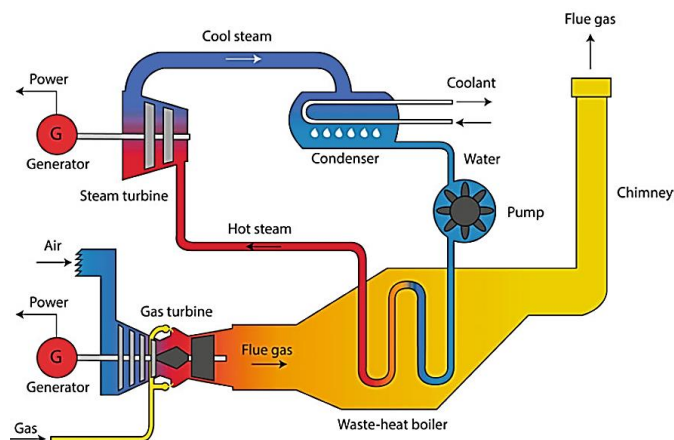
نیروگاه‌هایی که اصول توربین گازی و بخار را ترکیب می‌کنند نیروگاه‌های ترکیبی گاز و بخار یا نیروگاه‌های سیکل ترکیبی ($CCGT^1$) نامیده می‌شوند. در این حالت، توربین گازی به عنوان منبع گرما برای فرآیند توربین بخار عمل می‌کند.

به دلایل اقتصادی و ترمودینامیکی، نیروگاه‌های بخار در حال حاضر در دمای بالاتر از ۵۵۰ تا ۶۵۰ درجه سانتیگراد کار نمی‌کنند. برای مقایسه، در نیروگاه‌های توربین گازی دمای ورودی توربین تا ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد و دمای خروجی

^۱ Combinedcycle Gas Turbine

تا ۵۵۰ سانتیگراد متغیر است. این بدان معناست که می توان از خروجی گرم توربین نیروگاه بخار بهره برداری کرد. شکل ۵-۵ عملکرد یک نیروگاه سیکل ترکیبی را نشان می دهد [۱۲ و ۱۷].

توربین های بخار دارای راندمان حدود ۳۵٪ در نیروگاه های سیکل ترکیبی یا ۳۰ تا ۴۵٪ در نیروگاه های صرفاً بخار هستند. نیروگاه های سیکل ترکیبی همچنین می توانند با سرعت بیشتری نسبت به نیروگاه های ذغال سنگی ساخته شوند. نیروگاه های گازی می توانند از گاز تجدید پذیر استفاده کنند و حتی هنگام استفاده از گاز فسیلی، نسبت به نیروگاه های ذغال سنگ، انتشار کمتری از CO₂ و سایر گازهای خروجی را دارند. اما نیروگاه های ذغال سنگ در حال حاضر ارزان تر برای بهره برداری هستند. این بدان دلیل است که سوخت ذغال سنگ ارزان تر است [۱۲ و ۱۷].



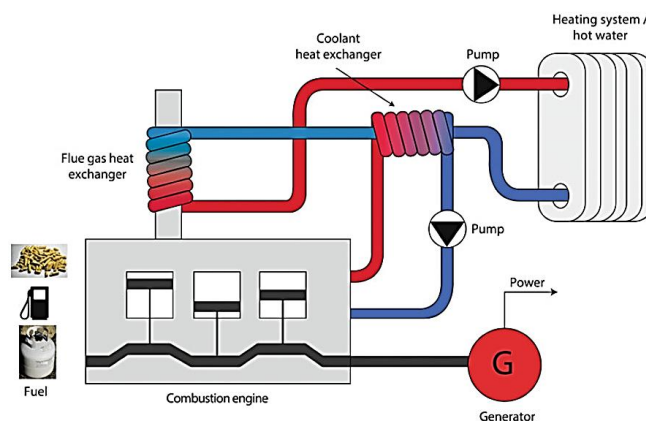
شکل ۵-۵: نحوه عملکرد یک نیروگاه سیکل ترکیبی

۵-۱-۶- CHP

سیستم CHP با استفاده از اصل تولید همزمان، سوخت را به برق و گرما تبدیل می کند. معمولاً CHP در محلی که گرما مصرف می شود یا در آنجا اتصال به شبکه گرمایش وجود دارد قرار داده می شود. از آنجایی که تحویل گرما در مسافت های طولانی سرمایه و هزینه های عملیاتی زیادی را به دنبال دارد، غالباً CHP ها کوچک و غیرمتمرکز هستند و مستقیماً به مناطق مسکونی یا سایر مصرف کنندگان گرما متصل می شوند. انرژی الکتریکی و حرارتی تولید شده از چند کیلووات تا چند صد مگاوات است. شکل ۵-۶ طراحی و عملکرد CHP را نشان می دهد [۱۸ و ۱۲ و ۱۷].

این نیروگاه ها برای راه اندازی ژنراتور به موتور احتراقی نیاز دارند. موتور احتراقی می تواند از طریق سوخت های متداول مانند گاز طبیعی، بیوگاز و گاز تجدیدپذیر یا از طریق سوخت های مایع مورد بهره برداری قرار گیرد. از نظر تئوری، تبدیل هیدروژن به برق در سیستم CHP امکان پذیر است. همچنین در مقایسه با پیل های سوختی، نقطه ضعف سیستم CHP راندمان پایین برای تولید برق است. مزایای عمده این سیستم ها هزینه های پایین سرمایه گذاری و طول عمر بیشتر است. برق تولید شده توسط ژنراتور برای تأمین برق داخلی نیروگاه نیز استفاده می شود یا به یک اپراتور شبکه فروخته می شود و به شبکه برق انتقال می یابد. سیستم های CHP معمولاً برای کارکرد با بار کامل در بازه های طولانی مدت

طراحی می‌شوند تا عملکرد مقرون به صرفه را تضمین کنند. داده‌های بسیار دقیق مصرف گرما و برق برای تنظیم عملکرد این سیستم‌ها مورد نیاز است تا به طور صحیح با تقاضای مصرف کننده هماهنگ شوند. در نتیجه CHP به دستگاه‌های کنترل فراوانی نیز مجهز است [۱۸ و ۱۲ و ۱۷].



شکل ۵-۶: نحوه عملکرد یک سیستم CHP

۵-۲- تامین گرمایش و سرمایش ساختمان

در حال حاضر از آنجایی که توزیع گاز طبیعی آسان است میزان انتشار گازهای گلخانه‌ای آن نسبتاً کم است و دارای ویژگی‌های احتراق خوبی است. گاز طبیعی به عنوان سوخت در بویلرهای دمای پایین یا بویلرهای متراکم برای تولید گرما استفاده می‌شود. همچنین از این گاز می‌توان به عنوان سوخت در کولرهای گازی نیز استفاده کرد. کاربردهای گرمایشی و سرمایشی را می‌توان از طریق گاز تجدیدپذیر ذخیره شده نیز تأمین کرد. استفاده از این گاز در پمپ‌های حرارتی برقی و تأسیسات گرمایشی خورشیدی، می‌تواند در کاهش انتشار کربن ناشی از کاربردهای گرمایشی نیز موثر واقع گردد [۱۸ و ۱۲].

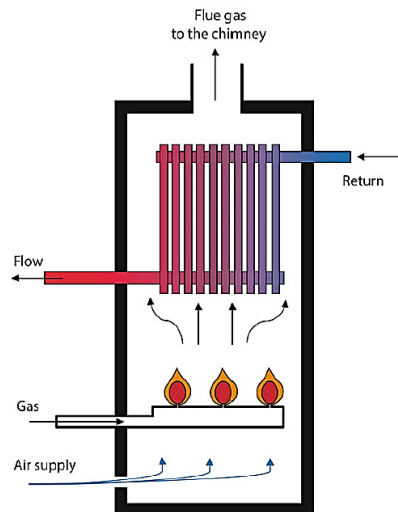
۵-۲-۱- گرمایش گازی

در حال حاضر بویلرهای دمای پایین (بویلرهای گرمایشی) و بویلرهای متراکم از متداول‌ترین سیستم‌های گرمایش گازی هستند.

۵-۲-۱-۱- بویلرهای دمای پایین

بویلرهای دمای پایین، بویلرهای استاندارد بهبود یافته‌ای هستند که می‌توانند دمای جریان خود را با یک متغیر مرجع مانند دمای محیط، تنظیم کنند. این بویلرها در مقایسه با بویلرهای استاندارد، تلفات آماده به کار کمتری دارند، یعنی اتلاف گرمای کمتری از مسیرهای لوله‌کشی به هوای محیط دارند. از آنجایی که دمای جریان پایین‌تر است، می‌توان از

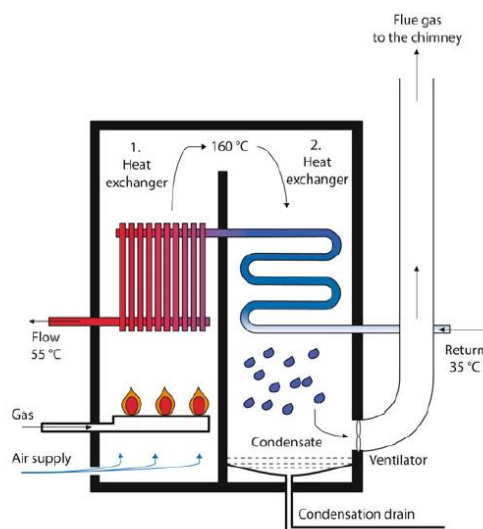
این بویلرها برای تهیه رادیاتورهای بزرگتر یا گرمایش سطح در دیوارها و کفها نیز استفاده کرد. شکل ۷-۵ شماتیک یک بویلر دمای پایین و نحوه کارکرد آن را نشان می‌دهد [۱۲ و ۱۸].



شکل ۷-۵: شماتیک یک بویلر دمای پایین

۵-۲-۱-۲- بویلرهای متراکم

بویلرهای متراکم همانند بویلرهای دما پایین طراحی شده‌اند، به جز اینکه از مبدل حرارتی ثانویه برای متراکم کردن جریان خروجی استفاده می‌شود. در تأسیسات معمولی، گرمای آزاد شده جهت متراکم‌سازی جریان خروجی بدون آنکه مورد استفاده مجدد قرار گیرد از طریق دودکش در محیط آزاد می‌شود. این در حالی است که در این بویلرها، می‌توان از گرمای آزاد شده برای افزایش دمای جریان برگشتی استفاده کرد (شکل ۸-۵) [۱۲ و ۱۸].



شکل ۸-۵: شماتیک یک بویلر متراکم

۵-۲-۲- پمپ‌های حرارتی گازی

پمپ‌های حرارتی معمولاً پمپ‌های حرارتی برقی فرض می‌شوند، یعنی پمپ‌های حرارتی که از طریق برق کار می‌کنند. همچنین پمپ‌های حرارتی می‌توانند با سوخت گاز نیز کار کنند. به این پمپ‌ها پمپ‌های حرارتی گازی گفته می‌شود. پمپ‌های حرارتی گازی می‌توانند پمپ‌های حرارتی باشند که توسط موتورهای بنزینی و یا پمپ‌های حرارتی جذبی به حرکت در می‌آیند.

۵-۲-۲-۱- راندمان پمپ حرارتی

دمای منبع گرما (گرمای محیط) و دمای جریان در سمت گرم کننده در تعیین بازده پمپ حرارتی تعیین کننده است. هر چه اختلاف بین این دو دما کمتر باشد، کمپرسور انرژی کمتری را مصرف می‌کند تا اختلاف دما را ایجاد کند. ضریب عملکرد ε_{HP} برای محاسبه راندمان پمپ حرارتی مورد نیاز است. ضریب عملکرد پمپ حرارتی با نسبت ظرفیت گرمایی تولید شده توسط پمپ حرارتی ($\dot{Q}_{use}$) و میزان مصرف توان الکتریکی یا توان شیمیایی احتراق پمپ حرارتی ($P_{in,use}$) تعیین می‌شود. در مورد پمپ‌های حرارتی گازی، رابطه (۹-۵) قابل اعمال است [۱۷ و ۱۲].

$$\varepsilon_{HP} = COP = \frac{\dot{Q}_{use}}{P_{in,gas}} \quad ۹-۵$$

با این تعریف، راندمان پمپ گرمایی ممکن است مقداری بزرگتر از یک باشد. به عنوان مثال، اگر ضریب عملکرد ۳/۵ باشد، ۳/۵ برابر توان تأمین شده توسط موتور گازی به ظرفیت گرمایی قابل استفاده تبدیل می‌شود.

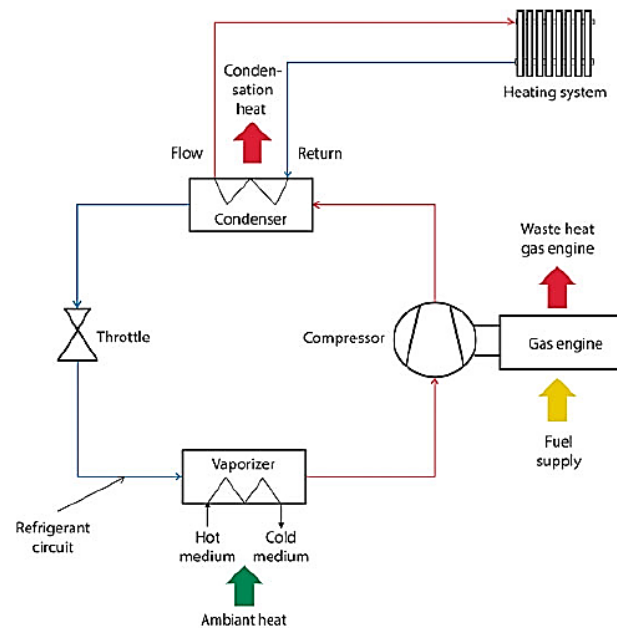
متغیر مهم دیگر ضریب عملکرد سالیانه یا ضریب فصلی عملکرد ($SCOP^1$) است (رابطه (۱۰-۵)). این فاکتور برای تخمین بهره‌وری اقتصادی پمپ حرارتی استفاده می‌شود. برای تعیین مقدار آن، عملکرد پمپ حرارتی باید در مدت زمان طولانی، به طور ایده‌آل برای یک سال، مشاهده شود. ضریب عملکرد سالیانه با نسبت بین مقدار گرمای تولید شده Q_{HP} و انرژی مصرف شده $W_{el/chem}$ در سال تعریف می‌شود. انرژی مصرف شده شامل سوخت و همچنین انرژی کمکی برای پمپ‌ها، سیستم کنترل و سایر قسمت‌هاست [۱۷ و ۱۲].

$$SCOP = \frac{Q_{HP}}{W_{el/chem}} \quad ۱۰-۵$$

^۱ Seasonal Coefficient Of Performance

۵-۲-۲-۲- پمپ های حرارتی گازی

پمپ های حرارتی گازی مانند پمپ های حرارتی برقی کار می کنند، با این تفاوت که کمپرسور به جای موتور الکتریکی توسط یک موتور گازسوز کار می کند. یک مزیت این فناوری این است که گرمای هدر رفته موتور را می توان به مدار گرمایش وارد کرد. شکل ۵-۹ نحوه عملکرد یک پمپ حرارتی گازی را نشان می دهد [۱۷].



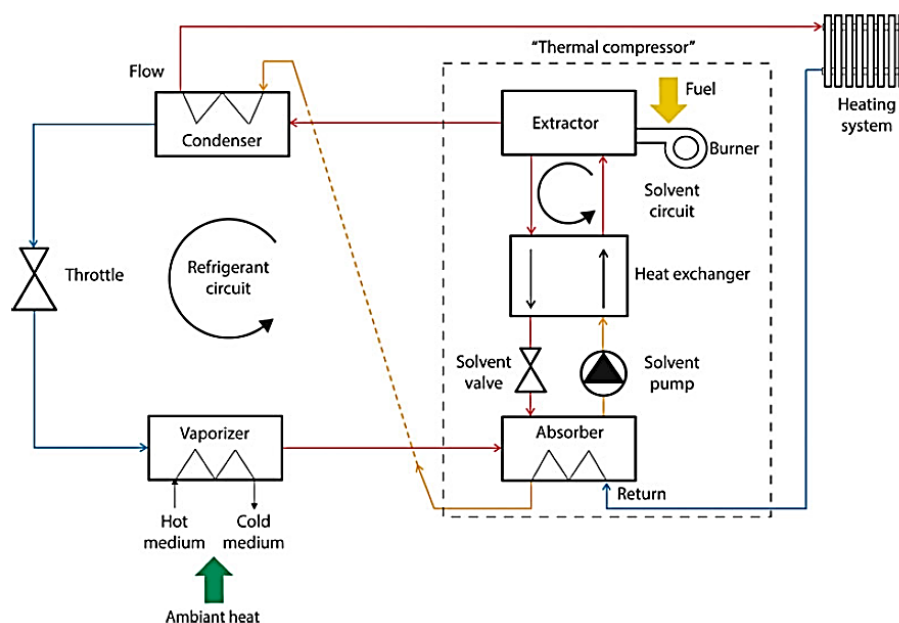
شکل ۵-۹: شماتیک یک پمپ حرارتی گازی

بسته به روش کار، گرمای محیط از زمین و یا از هوای خارج استخراج می شود. عملکرد دستگاه بخار مانند یک مبدل حرارتی است. این دستگاه از گرمای استخراج شده از محیط برای تغییر جریان خنک کننده به فاز گازی استفاده می کند. سپس گاز در کمپرسور فشرده می شود و باعث افزایش دمای خنک کننده می شود. سرانجام، گاز فشرده شده در مبدل حرارتی دوم (کندانسور) خنک و مایع می شود. همچنین مبدل حرارتی، انرژی آزاد شده توسط فرآیند میعان را به آب موجود در مدار گرمایش منتقل می کند [۱۷].

۵-۲-۲-۳- پمپ های حرارتی جذبی با استفاده از گاز

بر خلاف پمپ های حرارتی گازی، پمپ های حرارتی جذبی به جای کمپرسور از یک کندانسور حرارتی استفاده می کنند. کندانسور حرارتی شامل جذب کننده، پمپ حلال، مبدل حرارتی، استخراج کننده و مشعل است (شکل ۵-۱۰).

پس از دستگاه بخار، خنک‌کننده گازی (به عنوان مثال لیتیوم بروماید)^۱ در یک حلال (به طور معمول آب) در جذب‌کننده جذب می‌شود. ظرفیت جذب حلال همراه با فشار افزایش می‌یابد، اما همراه با دما کاهش می‌یابد [۱۷ و ۱۸].



شکل ۵-۱۰: طراحی و عملکرد پمپ حرارتی جذبی

در جذب‌کننده، گرما از طریق جذب و با چگالش حلال بازگشتی از استخراج‌کننده، تولید می‌شود. گرما توسط آب گرم جذب می‌شود و باعث افزایش دمای آب در ورودی کندانسور می‌شود. حلال توسط پمپ تحت فشار قرار می‌گیرد و سپس با بازگشت حلال در مبدل حرارتی گرم می‌شود.

در استخراج‌کننده، حلال غنی شده توسط مشعل گاز بیشتر گرم می‌شود و مایع خنک‌کننده جذب شده را بیرون می‌کشد. در مبدل حرارتی و دریچه محلول، خنک‌کننده مجدداً از فشار بالا خارج می‌شود و سپس دوباره به داخل جذب‌کننده می‌رود. در ادامه مایع خنک‌کننده از طریق یک دریچه انبساط به دستگاه بخار بازگردانده می‌شود و چرخه از ابتدا دوباره شروع می‌شود [۱۷ و ۱۸].

۵-۳- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این فصل از ضابطه فناوری‌های تبدیل و استخراج انرژی معرفی شدند. این فناوری‌ها تولید انرژی الکتریکی با استفاده از CHP و تامین گرمایش و سرمایش ساختمان بودند.

^۱ Lithium Bromide

فصل ۶

سیستم‌های ذخیره‌سازی PtG

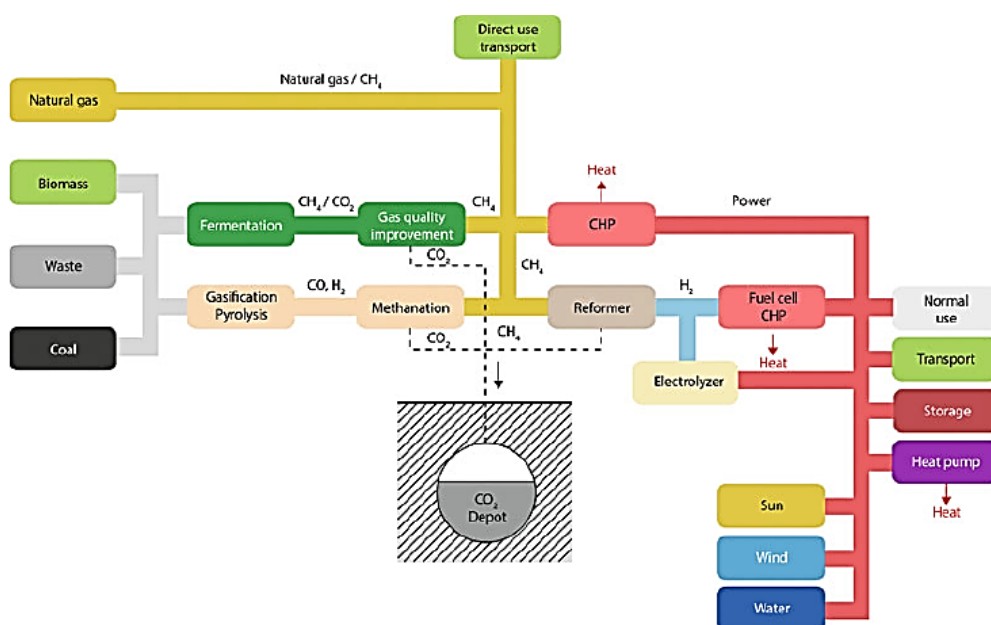
مقدمه

این فصل با عنوان سیستم‌های ذخیره‌ساز PtG به PtG هیدروژن، PtG متان، راندمان، پتانسیل‌ها و انتشار CO_2 از آنها خواهد پرداخت.

۶-۱- کلیات سیستم‌های ذخیره‌ساز PtG

در این مرحله، اجزای توصیف شده در فصل‌های قبل باید با یکدیگر ترکیب شوند و یک سیستم ذخیره‌سازی کامل را تشکیل می‌دهند.

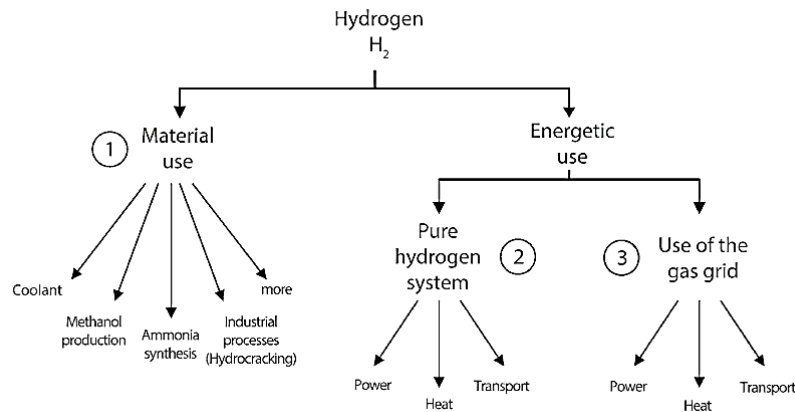
برای منابع انرژی گازی، عمدتاً تمرکز بر روی سیستم‌های ذخیره‌سازی مبتنی بر PtG است، زیرا آنها بیشترین پتانسیل را دارند. این پتانسیل بر اساس توانایی آنها در استفاده از زیرساخت‌های موجود و جایگزینی منابع انرژی رایج در بخش‌های حمل و نقل، برق و حرارت است (شکل ۶-۱) [۲۲ و ۲۰۱].



شکل ۶-۱: ساختار یک سیستم PtG (اتصال سیستم برق و گاز از طریق الکترولیز)

۶-۲- PtG هیدروژن

سیستم ذخیره‌سازی PtG هیدروژن (PtG-H_2)، از مازاد برق ناشی از انرژی‌های تجدیدپذیر برای تولید هیدروژن استفاده می‌کند. هیدروژن به طور بالقوه می‌تواند به چندین روش مختلف استفاده شود. به عنوان مثال می‌تواند به عنوان یک ترکیب در شبکه گاز طبیعی مورد استفاده قرار گیرد و یا اگر در مخازن ذخیره گردد، می‌تواند در یک زمان و مکان متفاوت از نظر انرژی استفاده شود. شکل ۶-۲ کاربردهای هیدروژن را به طور کلی نشان می‌دهد [۲۲ و ۲۰۱].

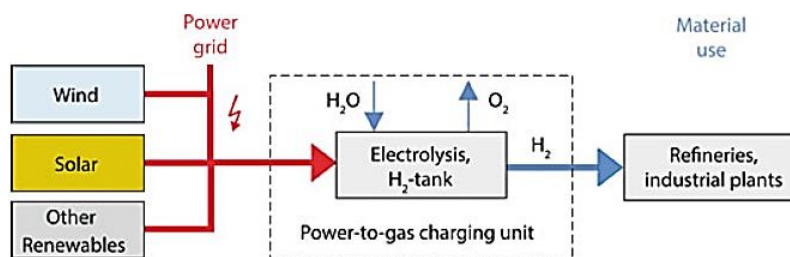


شکل ۶-۲: مروری بر کاربردهای هیدروژن

۶-۲-۱- استفاده از هیدروژن به عنوان یک ماده

در این بخش، موارد استفاده از هیدروژن که در بخش‌های قبل شرح داده شده است با توصیف سیستم ذخیره‌سازی هیدروژن PtG و با هدف استفاده از هیدروژن به عنوان یک ماده تکمیل می‌شود.

یک کارخانه صنعتی و یا یک پالایشگاه با نیاز زیاد به هیدروژن می‌تواند مستقیماً به یک PtG-H_2 متصل شود (شکل ۶-۳). از آنجایی که اکثر کاربردهای صنعتی نیاز به تأمین ثابت هیدروژن دارند، این سیستم شامل مخازن هیدروژن نیز می‌باشد. از این رو، الزامات مورد نیاز برای سیستم‌های PtG-H_2 ، مکانی با در دسترس بودن بسیار زیاد منابع انرژی تجدیدپذیر و مصرف کننده مناسب H_2 است [۲۰ و ۲۲].



شکل ۶-۳: شماتیک یک سیستم PtG برای استفاده مواد از هیدروژن

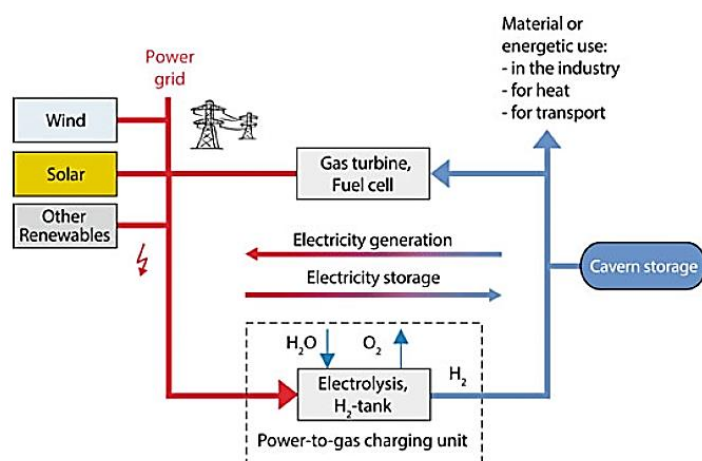
به عنوان مثال امکان حفاظت از آب و هوا بوسیله کاهش آهن از طریق استفاده از فرآیند کاهش مستقیم (DRP^1) به جای فرآیند کوره بلند با استفاده از CO_2 وجود دارد. DRP از هیدروژن برای برداشت اکسیژن از سنگ معدن استفاده می‌کند (Fe_2O_3). آهن خام و آب از نتایج این واکنش هستند. یکی دیگر از مزایای DRP محتوای کمتر از ۱٪ کربن در

¹ Direct Reduction Process

آهن خام است. پس از فرآیند کوره بلند، چند درصد کربن باید حذف شود تا طبق آن، آهن خام به عنوان محصول اولیه فولاد، کمتر از ۲٪ کربن داشته باشد [۲۰ و ۲۲].

۶-۲-۲- استفاده از انرژی هیدروژن از طریق زیرساخت‌های مربوطه

زمانی که در آینده، اقتصاد هیدروژن ایجاد شود، امکان استفاده مستقیم از هیدروژن تنها در "سیستم فقط هیدروژن"^۱ وجود دارد (شکل ۴-۶). بنابر این مناطقی که از نظر ذخیره‌سازی هیدروژن مناسب بوده و همچنین مناطقی با تراکم بالای مصرف‌کنندگان در پارک‌های شیمیایی دارای شرایط قابل قبول خواهند بود. از جمله گزینه‌های ذخیره‌سازی برای ذخیره‌سازی کوتاه مدت (همراه با خطوط هیدروژن) مخازن بالای سطح زمین است. ذخیره‌سازی طولانی مدت را می‌توان در حفره‌های زیرزمینی انجام داد. ذخیره‌سازی متخلخل به دلیل ظهور میکروبیولوژیک سولفید هیدروژن که منجر به خوردگی می‌شود، مناسب نیست [۲۰ و ۲۲].



شکل ۴-۶: استفاده انرژی از هیدروژن در زیرساخت‌های فقط هیدروژن

در زمان کمبودهای ناشی از نوسان انرژی‌های تجدیدپذیر، سیستم مذکور، هیدروژن را از طریق توربین‌های گازی مخصوص یا پیل‌های سوختی مناسب به برق تبدیل می‌کند. در واقع در این حالت، یک زیرساخت هیدروژن مستقل، تعادل فصلی را برای زمان‌هایی که باد و ساعات آفتابی کم است فراهم می‌کند.

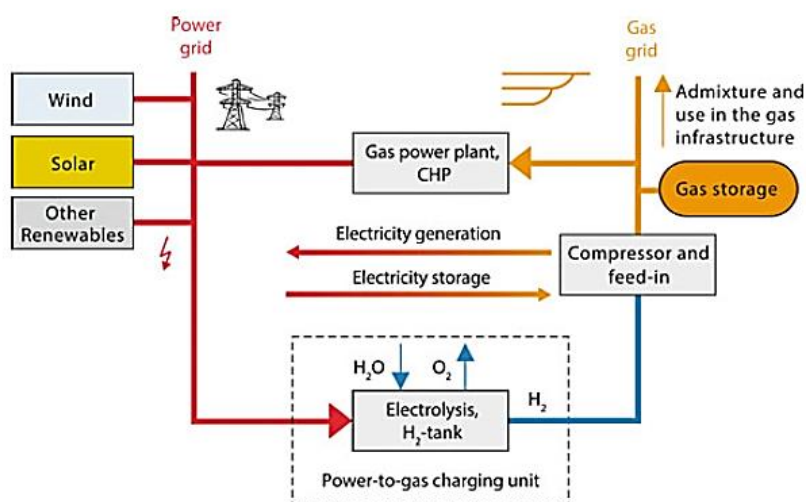
۶-۲-۳- استفاده از انرژی هیدروژن از طریق ترکیب آن با گاز طبیعی و استفاده از زیرساخت‌های موجود

امروزه، زیرساخت‌های مستقل هیدروژن تنها در برخی مناطق با تقاضای زیاد هیدروژن و مصرف‌کنندگان صنعتی و امکانات ذخیره‌سازی موجود مانند ذخیره‌سازی در حفره‌های زیرزمینی از نظر اقتصادی منطقی خواهد بود.

^۱ Hydrogen-Only System

هنگامی که هیدروژن با استفاده از زیرساخت‌های موجود گاز طبیعی به این گاز اضافه می‌شود، شرایط متفاوت خواهد بود. معمولاً شبکه گازرسانی در بسیاری از کشورهای دنیا گسترش یافته است و اتصالات مرزی نیز با ظرفیت بالا وجود دارد. علاوه بر این، مصرف‌کنندگان پیشرفته که تنها به سازگاری اندکی با درصد هیدروژن بالاتر نیاز دارند، در تمام بخش‌های انرژی وجود دارند. البته زیرساخت‌ها و فناوری‌های موجود، از توسعه فناوری‌ها و زیرساخت‌های جدید جلوگیری می‌کند.

در سیستم PtG، از برق اضافی برای تجزیه آب در الکترولیز استفاده می‌شود (شکل ۶-۵). برای آماده‌سازی هیدروژن تولید شده جهت تزریق به زیرساخت‌های گاز طبیعی، آن را به یک واحد ذخیره‌سازی گاز، شامل کمپرسور و سایر تجهیزات مورد نیاز انتقال می‌دهند. پس از آن، استفاده از هیدروژن در کاربردهای مختلف نظیر تولید برق، گرما، حمل و نقل و غیره امکان‌پذیر خواهد بود [۱۲۰ و ۱۲۲].



شکل ۶-۵: نحوه استفاده از هیدروژن در سیستم با زیرساخت‌های موجود از گاز طبیعی

برای تعادل فصلی، مخلوط هیدروژن و گاز طبیعی را می‌توان در تمام مخازن گاز طبیعی با نسبت ۱٪ هیدروژن ذخیره کرد. در کنار حفره‌های نمکی، ذخیره‌سازی متخلخل نیز یک گزینه مناسب است. برای ذخیره‌سازی کوتاه مدت، می‌توان از انبارهای گاز طبیعی در سطح زمین استفاده کرد. علاوه بر این، مخلوط گاز را می‌توان از طریق شبکه گازرسانی به دست همه مصرف‌کنندگان در خانوارها، مشاغل و صنایع رساند. از جمله کاربردهای احتمالی دیگر عبارتند از: موتورهای گازی، بویلرها، پمپ‌های حرارتی گازی، اجاق گازها و ابزارهای گازسوز [۱۲۰ و ۱۲۲].

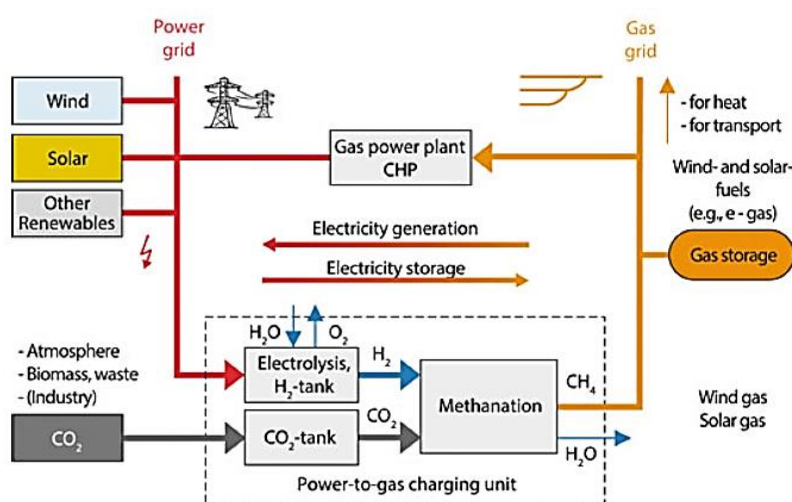
۳-۶- PtG متان

علاوه بر الکترولیز، فناوری ذخیره‌سازی دیگری به نام متاناسیون در سیستم ذخیره‌سازی PtG متان (PtG-CH_4) وجود دارد. هیدروژن و دی اکسید کربن با متان و آب از نظر بیولوژیکی یا شیمیایی واکنش نشان می‌دهند. از مزایای اصلی این سیستم، تراکم‌پذیری، ذخیره‌سازی، حمل و نقل و استفاده آسان‌تر به دلیل تراکم بالای انرژی در متان است. از معایب اصلی نیز می‌توان به نیاز به مرحله اضافی در طول فرآیند برای CO_2 اشاره کرد که باعث اتلاف گرما و در نتیجه کاهش راندمان کلی سیستم می‌شود [۲۰ و ۲۲].

۳-۶-۱- مفاهیم پایه در PtG-CH_4

در زمینه PtG-CH_4 ، دسته‌بندی‌های مختلفی وجود دارد که همگی براساس مفهوم نشان داده شده در شکل ۶-۶ است. اتصال دوسویه شبکه‌های برق و گاز به منظور ذخیره‌سازی انرژی‌های تجدیدپذیر، ایده کلی PtG است. مازاد برق می‌تواند برای تجزیه آب استفاده شود. در فرآیند متاناسیون، هیدروژن و CO_2 تولید شده با متان واکنش نشان می‌دهند. این امر به یکی از چندین منبع احتمالی مختلف برای تامین CO_2 نظیر نیروگاه‌های بیوگاز، واحدهای فاضلاب، CO_2 اتمسفر، فرآیندهای صنعتی یا نیروگاه‌های رایج نیاز دارد [۲۰ و ۲۲].

متان تجدیدپذیر می‌تواند به طور موقت در مخازن گاز ذخیره‌سازی شود یا به شبکه گاز منتقل شود. سپس می‌تواند از طریق توربین‌های گازی، نیروگاه‌های تولید همزمان و غیره به برق تبدیل شود و یا در بخش‌های گرمایش و حمل و نقل مورد استفاده قرار گیرد. آنچه بین هر مفهوم متفاوت است منابع تامین CO_2 و چگونگی ادغام آنها در فرآیند متاناسیون است [۲۰ و ۲۲].



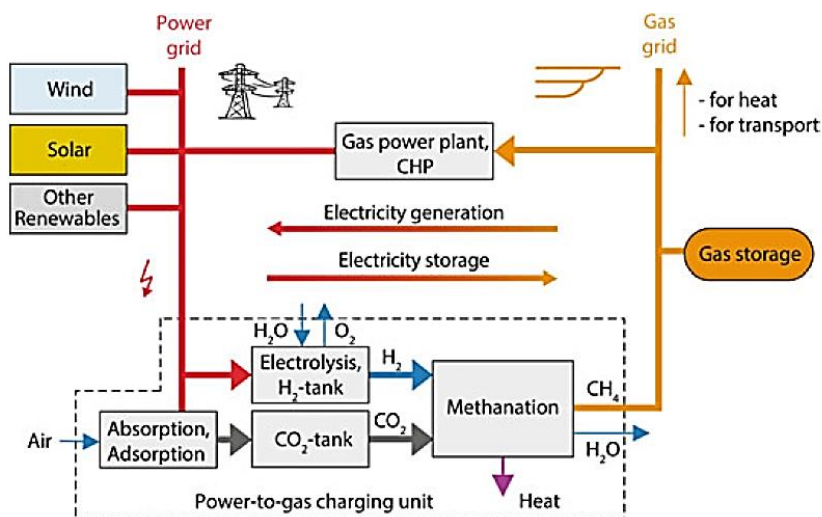
شکل ۶-۶: شماتیک یک سیستم نوعی از PtG متان

۶-۳-۲- CO₂ اتمسفری

متان تولید شده با CO₂ اتمسفر و برق تجدیدپذیر، CO₂ خنثی^۱ است (شکل ۶-۷). با اتصال فرآیند احتراق به سیستم CCS^۲ می‌توان محتوای CO₂ را در جو کاهش داد. روش‌های مختلفی برای استخراج CO₂ از هوا وجود دارد [۲۰ و ۲۲]. این روش‌ها عبارتند از:

- جذب^۳
- جذب سطحی^۴
- چگالش
- جداسازی غشا

از آنجایی که غلظت CO₂ در جو فقط ۰.۰۴٪ است، هر یک از این فرآیندها نیاز به انرژی زیادی دارد. بنابراین، باید از منابع خالص CO₂ به منظور افزایش راندمان و سودآوری واحدهای PtG استفاده شود [۲۰ و ۲۲].



شکل ۶-۷: شماتیک یک سیستم PtG متان با استفاده از CO₂ اتمسفری

در فرایند جذب، یک محلول قلیایی مانند سدیم هیدروکسید (NaOH)، پتاسیم هیدروکسید (KOH) یا کلسیم هیدروکسید (Ca(OH)₂)، CO₂ را از هوا جذب کرده و با یک کربنات نظیر کربنات سدیم (Na₂CO₃) واکنش نشان می‌دهد. در نتیجه، یک اسید می‌تواند CO₂ را از کربنات جدا کند.

^۱ CO₂-Neutral

^۲ Carbon Capture And Storage

^۳ Absorption

^۴ Adsorption

به منظور احیای اسید و محلول قلیایی، الکترودیالیز^۱ با غشای دو قطبی انجام می‌شود. در این فرآیند الکتروشیمیایی، پروتون‌ها (H^+) و یون‌های هیدروکسید (OH^-) توسط یک میدان الکتریکی در حال جدا شدن هستند. یون‌های مذکور با تجزیه آب تولید می‌شوند که به نوبه خود توسط غشای دو قطبی فعال می‌گردند [۱ و ۲۰ و ۲۲].

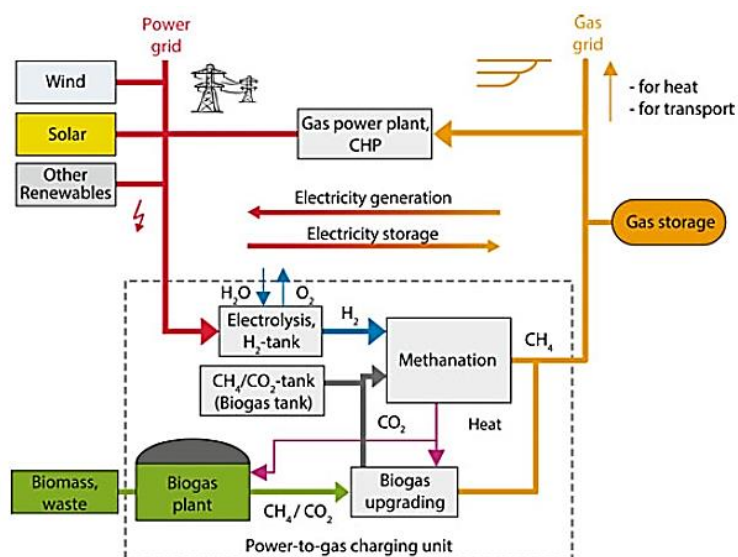
فرآیند جذب سطحی به گونه‌ای است که در آن ابتدا CO_2 جذب می‌شود و سپس منتشر می‌شود و در نتیجه با گرمای پایین تامین می‌شود. فرآیندهای جذب سطحی نظیر جذب با تناوب فشار، در فن‌آوری‌های آماده‌سازی و تصفیه گاز، فرایندهای استاندارد بشمار می‌روند. مزیت کلی فرآیند جذب سطحی این است که می‌توان از گرمای دم‌پایین حاصل از فرایندهای مختلف (به عنوان مثال الکترولیز، CHP و احتمالاً سنتز) برای جدایش CO_2 نیز استفاده کرد [۱ و ۲۰ و ۲۲].

۶-۳-۳-۳-۳ CO_2 حاصل از واحدهای تصفیه بیوگاز

ماده اصلی این روش برای استحصال CO_2 ، زیست توده یا ماده زائدی است که در دستگاه گوارش تخمیر شده است. بسته به زمان سکونت و نوع هضم، بیوگاز تصفیه شده می‌تواند تا ۴۵٪ CO_2 داشته باشد. در بسیاری از کاربردهای فنی، CO_2 بی‌اثر نوعی مانع تلقی می‌شود، به همین دلیل بیوگاز قبل از ورود به شبکه گاز طبیعی باید تا کیفیت گاز طبیعی (بیش از ۹۶٪ CH_4) خالص‌سازی شود [۲۰ و ۲۲].

در ترکیب با PtG، می‌توان از CO_2 استخراج شده بسیار خالص که به طور معمول در جو دمیده می‌شود، استفاده کرد. همراه با مازاد برق و هیدروژن، CO_2 با متان واکنش نشان می‌دهد. هنگامی که مازاد برق کافی برای تولید هیدروژن وجود ندارد یا بافرهای هیدروژن خالی هستند، CO_2 را می‌توان به سادگی ذخیره و در صورت نیاز از آن استفاده کرد (شکل ۶-۸) [۲۰ و ۲۲].

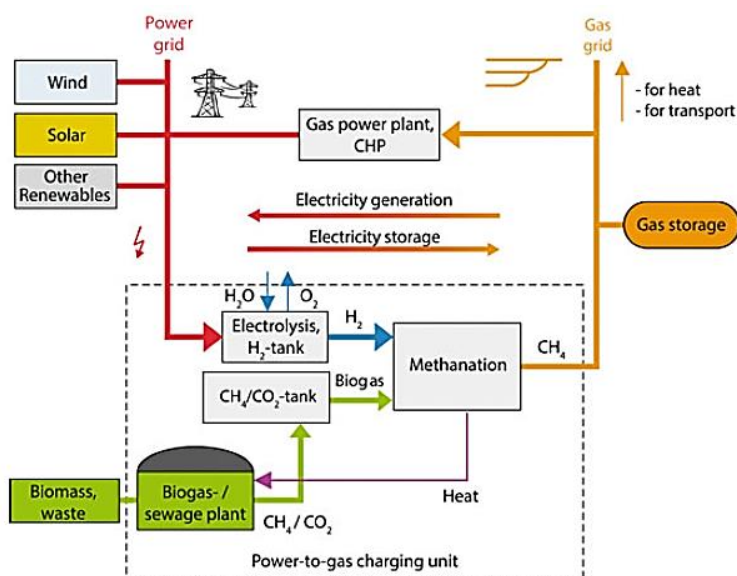
^۱ Electrodialysis



شکل ۶-۸: شماتیک یک سیستم PtG متان با استفاده از CO_2 حاصل از تصفیه بیوگاز

۶-۳-۴ CO_2 جزئی از گازهای واحدهای بیوگاز و خالص‌سازی گاز

متانسیون مستقیم بیوگاز یا گاز فاضلاب حتی بدون جداسازی قبلی CO_2 امکان‌پذیر است (شکل ۶-۹). هر دو گاز از ۵۰-۶۰٪ متان، ۴۰-۵۰٪ CO_2 و مقدار کمی از مواد دیگر تشکیل شده‌اند. این گاز از هاضم تا متانسیون هدایت می‌شود، جایی که CO_2 حاصل از بیوگاز یا فاضلاب و هیدروژن تجدیدپذیر می‌تواند با میزان بالایی از متان واکنش دهد. با اتصال یک نیروگاه بیوگاز به یک سیستم PtG، می‌توان تا دو برابر متان تولید کرد [۲۰ و ۲۲].



شکل ۶-۹: شماتیک یک سیستم PtG متان که به طور مستقیم با ترکیب CH_4/CO_2 از واحدهای بیوگاز یا تصفیه گاز واکنش می‌دهد.

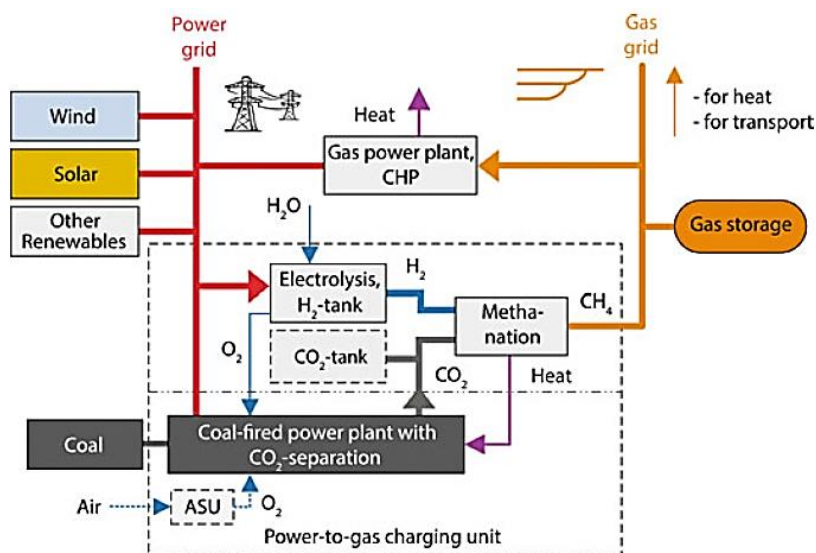
لازم به توضیح است که فرآیند مذکور می‌تواند از نظر شیمیایی و بیولوژیکی مورد بررسی قرار گیرد. به خصوص متاناسیون بیولوژیکی در این مورد مناسب به نظر می‌رسد، زیرا رشته‌های باکتریایی لازم از قبل در بیوگاز و واحدهای تصفیه فاضلاب موجود است. علاوه بر این، می‌توان از بخش‌هایی از زیرساخت‌های موجود بیوگاز و واحدهای تصفیه فاضلاب استفاده کرد و در نتیجه موجبات صرفه‌جویی در هزینه‌های سرمایه‌گذاری را فراهم کرد.

۶-۳-۵- CO₂ ناشی از گاز خارج شده از دودکش نیروگاه‌های ذغال سنگی

۶-۳-۵-۱- مفاهیم و اصول کلی

امروزه اصلی‌ترین عیب در مصرف ذغال سنگ انتشار CO₂ آن است. با توجه به ذخایر جهانی ذغال سنگ در حال حاضر، مفاهیم جداسازی، تجزیه و ذخیره‌سازی (جذب و ذخیره کربن) در حال توسعه و آزمایش هستند. استفاده از CO₂ منتشر شده توسط نیروگاه‌های ذغال سنگ به صورت انرژی یا مواد به جای ذخیره‌سازی آن در حفره‌های زیرزمین، واقع بینانه‌تر است.

فرآیندهای مختلفی برای جداسازی دی اکسید کربن از گازهای زائد فرآیندهای احتراق وجود دارد، به عنوان نمونه می‌توان به جداسازی پایین‌دست گازهای زائد پس از احتراق، جداسازی در طول مرحله گازدهی قبل از احتراق برای نیروگاه‌های سیکل ترکیبی با استفاده از گازدهی ذغال سنگ یا جداسازی در طی احتراق در میان اکسیژن خالص (فرآیند احتراق اکسی فیول^۱، شکل ۶-۱۰) اشاره کرد [۲۰].



شکل ۶-۱۰: شماتیک یک سیستم PtG متان که از CO₂ منتشر شده توسط نیروگاه‌های ذغال سنگ استفاده می‌کند. (مبتنی بر فرآیند احتراق اکسی فیول)

^۱ Oxyfuel

۶-۳-۵-۲- فرآیند احتراق اکسی فیول

از آنجایی که یکی از محصولات الکترولیز آب، اکسیژن خالص است، فرآیند احتراق اکسی فیول به عنوان یک فرایند متفاوت جذاب‌تر به نظر می‌رسد. اگر الکترولیز نتواند اکسیژن کافی را تأمین کند، یک واحد جداسازی هوا می‌تواند این کار را انجام دهد. در این فرآیند چگالی انرژی بیشتر است و راندمان کلی سیستم نیز کمتر است. با در نظر گرفتن همه این موارد، این فرآیند هنوز هم بهتر از روش جداسازی پایین‌دست است [۲۲].

۶-۴- راندمان، پتانسیل‌ها و انتشار CO₂

۶-۴-۱- افزایش راندمان به علت ادغام HTEL

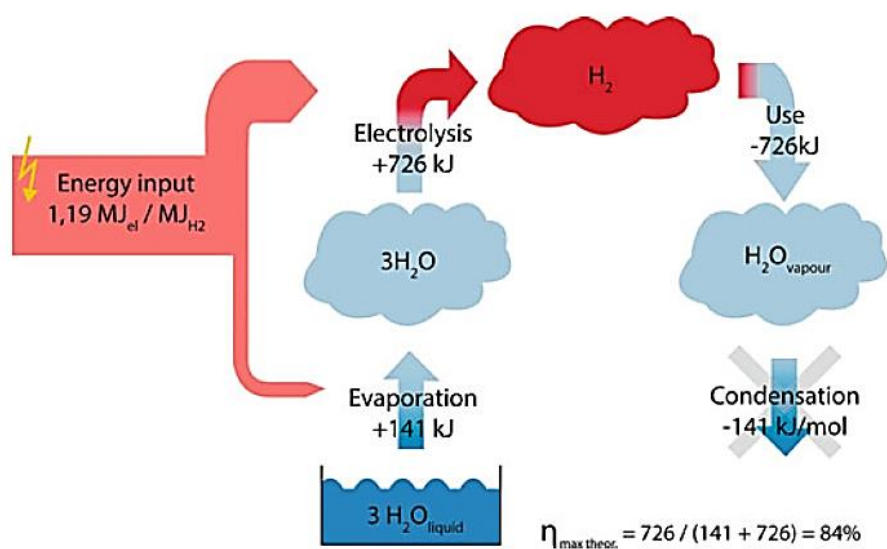
در حالی که تولید هیدروژن در ابتدا یک واکنش گرماده است، در طی تبدیل گرمای هیدروژن و کربن به هیدرات‌های کربن، مانند متان، متانول، بنزین، گازوئیل و نفت سفید، بخش‌هایی از انرژی الکتریکی که قبلاً تأمین شده است به شکل گرما آزاد می‌شود.

پرواضح و مبرهن است که تولید هیدرات‌های کربن در مقایسه با تولید هیدروژن خالص با تلفات یا کاهش راندمان همراه می‌شود. این تلفات تنها از طریق ادغام مجدد گرمای از دست رفته که در طی فرآیند آزاد می‌شود قابل جبران است. یکی از راه‌های دستیابی به این هدف، بخار کردن آب و تأمین آن است. اکنون، انرژی الکتریکی تنها به جای ^۱GCV که باید برای الکترولیز آب تأمین شود، ^۲NCV را تأمین می‌کند.

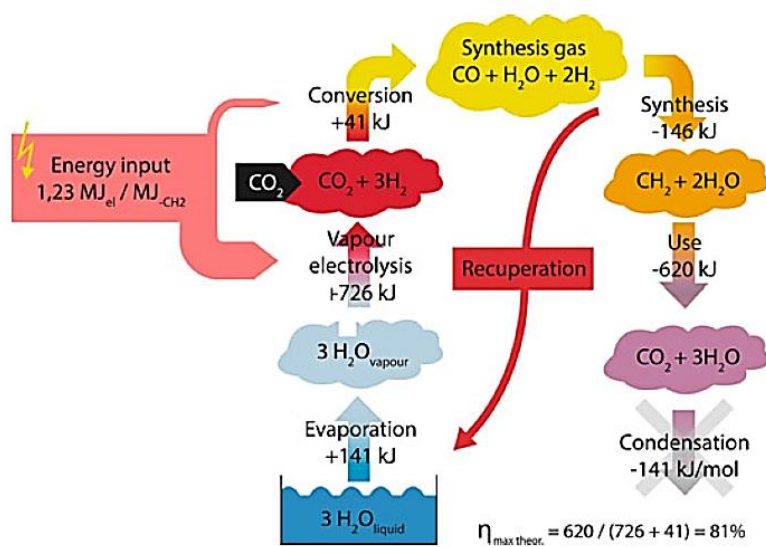
مطابق آنچه که گفته شد، دو زنجیره فرآیند در شکل ۶-۱۱ و شکل ۶-۱۲ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. حداکثر راندمان ترمودینامیکی برای هر یک ۸۴٪ است که برابر است با اختلاف بین ^۱GCV و ^۲NCV هیدروژن. در عمل راندمان مورد انتظار حدود ۶۵ تا ۷۹ درصد است [۲۲ و ۲۰].

^۱ Gross Calorific Value

^۲ Net Calorific Value



شکل ۶-۱۱: برای تولید هیدروژن از بخار، بدون بازیافت حرارت اتلافی ناشی از سنتزها



شکل ۶-۱۲: برای تولید هیدرات کربن از بخار و CO_2 با بازیابی گرمای اتلافی حاصل از سنتزهای تبخیر آب (راندمان مشابه تولید هیدروژن خالص است)

۶-۴-۲- راندمان سیستم‌های PtG

یک سیستم کامل PtG شامل قسمت‌های زیر است [۲۰ و ۲۲]:

- ترانسفورمر ($\eta=90\%$)

- الکتrolایزر ($\eta=70\%$)

- متاناسیون ($\eta=82.5\%$)

- ذخیره‌سازی گاز و فشرده‌سازی ($\eta=97\%$)

- یک فناوری استخراج که بسته به خدمات انرژی می‌تواند متفاوت باشد

مقادیر متوسط راندمان اجزاء یک سیستم منجر به مقادیر مختلف راندمان کلی برای آن سیستم می‌شود (جدول ۱-۶). راندمان سیستم‌های ذخیره‌سازی هیدروژن PtG خالص ۵ تا ۱۲ درصد بیشتر از سیستم‌های دارای متاناسیون است [۲۰ و ۲۲].

جدول ۱-۶: زنجیره‌های راندمان برای سیستم‌های مختلف ذخیره‌سازی PtG

شرایط مرزی	راندمان (درصد)	مسیر
PtG		
فشرده سازی تا فشار ۲۰۰ bar (ذخیره سازی گاز)	۵۴-۷۹	توان به هیدروژن
	۴۹-۷۸	توان به متان
فشرده سازی تا فشار ۸۰ bar (خطوط انتقال گاز طولانی)	۵۷-۸۰	توان به هیدروژن
	۵۰-۷۸	توان به متان
بدون فشرده سازی	۶۴-۸۴	توان به هیدروژن
	۵۱-۷۹	توان به متان
بخش توان		
تبدیل به برق بوسیله پیل سوختی	۳۴-۵۱	توان به هیدروژن به توان
احتراق در نیروگاه سیکل ترکیبی	۳۰-۳۸	توان به متان به توان
بخش حمل و نقل		
استفاده در پیل سوختی	۳۸-۵۳	توان به هیدروژن به توان موتور
تبدیل مجدد توسط نیروگاه سیکل ترکیبی و استفاده در وسیله نقلیه الکتریکی	۲۴-۴۹	توان به گاز به توان موتور
استفاده در موتور بنزینی	۱۸-۳۷	توان به متان به توان موتور
بخش گرما		
CHP (۴۵٪ گرما، ۴۰٪ برق)	۴۳-۶۸	توان به متان به گرما و توان
بویلر	۵۳-۸۴	توان به متان به گرما

۳-۴-۶- پتانسیل‌های ذخیره‌سازی انرژی

بر خلاف شبکه برق، شبکه گاز ظرفیت انتقال و ذخیره کافی را ارائه می‌دهد. به عنوان مثال در کشور آلمان، ظرفیت ذخیره‌سازی گاز معادل ۲۱۷ تراوات ساعت است. این مقدار گاز ذخیره شده می‌تواند در حدود ۱۲۰ تراوات ساعت برق تولید کند (معادل با ۲۰٪ از مصرف ناخالص آلمان) [۱].

شبکه گاز همراه در کنار ظرفیت ذخیره‌سازی بالا، یک شبکه حمل و نقل و توزیع گسترش یافته را تأمین می‌کند. در حالی که خطوط انتقال برق، ظرفیت ۳/۵ مگاوات را دارند (خطوط دو مداره ۳ فاز ۳۸۰ کیلوولت)، خط لوله انتقال گاز

طبیعی می‌تواند گاز معادل ۷۰ گیگاوات را انتقال دهد. این بدان معنی است که اتصال شبکه برق و گاز نه تنها ذخیره‌سازی بالای انرژی را امکان‌پذیر می‌کند، بلکه امکان جداسازی فضایی آنها را در هنگام ذخیره‌سازی و استفاده از متان تجدیدپذیر فراهم می‌کند [۱].

۴-۴-۶- انتشار CO₂ سیستم PtG

۴-۴-۶-۱- پتانسیل کاهش انتشار CO₂ با انتخاب منبع اولیه انرژی مناسب

دو مورد زیر بر تأثیر آب و هوایی سیستم‌های ذخیره‌سازی PtG دارای اهمیت بالایی هستند [۲۰ و ۲۲]:

- منبع اولیه انرژی جهت تولید برق

- منبع انرژی جایگزین شده جهت تولید برق

می‌توان گفت که تنها برق تجدیدپذیر و بدون CO₂ سازگار با محیط زیست است و اثر کاهشی بر انتشار گاز CO₂ دارد. برق خاکستری حاصل از ذغال سنگ یا گاز برای تولید هیدروژن یا متان، نه تنها از نظر انرژی نامعقول است، بلکه اغلب باعث انتشار آلاینده‌هایی می‌شود که هیدروژن یا متان ایجاد می‌کنند. علی‌رغم این تعادل منفی زیست محیطی، برق لیگنیت به عنوان امکان تأمین PtG در نظر گرفته می‌شود زیرا در حال حاضر ارزان‌ترین برق در بازار است.

نکته دوم در مورد اثرات آب و هوایی PtG این است که کدام منابع انرژی فسیلی می‌توانند جایگزین شوند. در صورت دستیابی به اهداف مربوط به حفاظت بیشتر از آب و هوا، جایگزینی تمام منابع انرژی فسیلی با انرژی‌ها و سوخت‌های تجدیدپذیر و همچنین ذخیره‌سازی انرژی در همه بخش‌ها ضروری است. در جایگزینی باید منابع انرژی که غنی از انتشار CO₂ است مانند ذغال سنگ حذف شده و متعاقباً منابع انرژی با انتشار کم به عنوان مثال گاز طبیعی مورد استفاده قرار گیرد [۲۰ و ۲۲].

جایگزینی لیگنیت و ذغال سنگ سخت در بخش برق از نظر حفاظت از آب و هوا اولین انتخاب است. به عنوان اولین مرحله، ذغال سنگ با انرژی‌های بادی، خورشیدی و آبی جایگزین می‌شود. در مرحله دوم، ذخیره‌سازی انرژی نظیر PtG جایگزین آن می‌شود. از آنجایی که PtG تنها در مواقع نادر و در هنگام کمبود انرژی‌های تجدیدپذیر مستقر می‌شود، تلفات راندمان آن قابل قبول است. به عنوان یک قاعده می‌توان گفت که [۲۰ و ۲۲]:

- استقرار برق تجدیدپذیر یک پیش نیاز اساسی است.

- هرچه منبع انرژی جایگزین شده با دی اکسید کربن بیشتری باشد، احتمال کاهش انتشار بیشتر است.

۵-۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این فصل به معرفی و بررسی سیستم‌های ذخیره‌ساز PtG پرداخته شد. سیستم‌های ذخیره‌ساز PtG شامل PtG متان و PtG هیدروژن می‌باشند که بررسی آنها به تفصیل در این فصل فراهم شد.

فصل ۷

سیستم‌های ذخیره‌سازی PtL

مقدمه

در این فصل به سیستم‌های ذخیره‌ساز PtL پرداخته می‌شود. بخش‌هایی که در این فصل بررسی می‌شوند شامل اهمیت PtL در انتقال انرژی، سنتزها در سیستم C-H-O، PtL برای تولید سوخت‌های مایع فشر-تروپش، PtL برای تولید متانول و راندمان سیستم‌های مذکور می‌باشند.

۷-۱- اهمیت PtL در انتقال انرژی

رایج‌ترین و قدیمی‌ترین شکل سیستم ذخیره‌سازی، PtL یا توان به جامد (PtS^1) زیست توده است. برای میلیاردها سال انرژی خورشیدی از طریق فتوسنتز در زیست توده (به ویژه شکر و نشاسته) ذخیره شده است. زیست توده به عنوان "ذخیره‌سازی کوتاه مدت" برای موجودات زنده عمل می‌کند. در این بین می‌تواند به "ذخیره‌سازی طولانی مدت" به عنوان منابع انرژی فسیلی در پوسته زمین تبدیل شود، چرا که می‌توان آن را برای میلیون‌ها سال ذخیره کرد. از آنجایی که پتانسیل زیست توده موجود در زمین برای تأمین پایدار تقاضای انرژی و سوخت کافی نیست، زیست توده نمی‌تواند به طور کامل جایگزین منابع انرژی فسیلی شود. در عوض، فرآیند جایگزینی باید با استفاده از PtG و PtL به صورت مصنوعی تکرار شود [۲۱ و ۲۲].

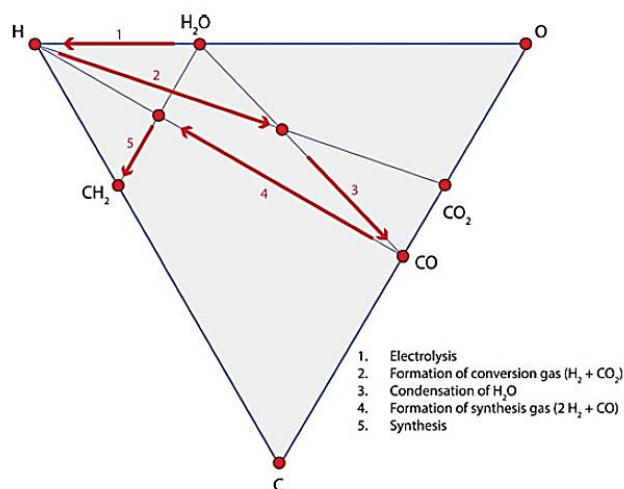
گاز به شکل هیدروژن یا متان برای کربن‌زدایی بخش انرژی ضروری است، اما جایگزینی منابع انرژی فسیلی مایع یا جامد با چگالی انرژی بالا نیز بسیار مهم است. حداقل در آینده‌ای که قابل پیش‌بینی است، از باتری‌های الکتریکی برای کاربردهایی که به سوخت با چگالی انرژی بالا (نظیر حمل و نقل هوایی، ماشین آلات سنگین و حمل و نقل باری با مسافت‌های طولانی) نیاز دارند استفاده نمی‌شود و تنها از هیدروژن به صورت محدود استفاده می‌شود. متان یک گزینه مناسب برای حمل و نقل زمینی و استفاده در ماشین آلات سنگین است اما حمل و نقل هوایی به استفاده از هیدروکربن‌های مایع ادامه خواهد داد [۲۱ و ۲۲].

فرآورده‌های PtL، سوخت‌های مصنوعی نظیر متانول، بنزین، گازوئیل، نفت سفید و موم هستند. PtL اساساً به ادغام کربن متکی است. کربن را می‌توان از طریق گازدهی زیست توده یا از طریق CO_2 تأمین کرد.

۷-۲- سنتزها در سیستم C-H-O

تولید متان یا هیدروکربن‌های دیگر با تولید هیدروژن آغاز می‌شود. سپس هیدروژن با کربن ناشی از CO_2 واکنش داده و متان یا هیدروکربن‌های دیگر را تولید می‌کند. شکل ۷-۱ چگونگی انجام این فرآیندها در سیستم پایه C-H-O را نشان می‌دهد [۲۱ و ۲۲].

¹ Power-to-Solid



شکل ۷-۱: تبدیل آب و CO_2 به هیدروکربن‌های مایع (گازوئیل و نفت سفید) در سیستم $C-H-O$ با استفاده از الکترولیز و فرایند

FT

تبدیل H_2O و CO_2 به هیدروکربن‌های مایع PtL با استفاده از الکترولیز، تبدیل و فرایند FT (فیشر-تروپش) شامل ۵ مرحله است [۲۱ و ۲۲]. در مرحله اول، H_2O به H_2 (و O_2) الکترولیز می‌شود. در مرحله دوم، H_2 با CO_2 مخلوط شده و یک گاز تبدیل ایجاد می‌کند و CO_2 به CO کاهش می‌یابد. در نتیجه H_2O تشکیل شده و سپس در مرحله سوم متراکم می‌شود. در مرحله چهارم، CO با H_2 اضافی مخلوط شده و گاز سنتز ایجاد می‌شود. این گاز در فرایند FT واکنش داده و هیدروکربن‌هایی را تشکیل می‌دهد که در اینجا به عنوان CH_4 نشان داده شده است. اگر H_2O تشکیل شده جدا شود (مرحله پنجم)، نتیجه آن ترکیبی از پارافین‌های مختلف است.

همانند PtG و زیرساخت‌های موجود گاز، از روش مذکور می‌توان برای تولید یک جایگزین تجدیدپذیر برای نفت خام فسیلی که سازگار با زیرساخت‌های سوخت موجود است استفاده کرد. در متاناسیون شیمیایی با استفاده از واکنش Sabatier، مراحل دو، چهار و پنج همه در راکتور Sabatier انجام می‌شود. آب در یک مرحله میانی متراکم می‌شود یا پس از اتمام واکنش Sabatier تکمیل می‌شود [۲۱ و ۲۲].

۷-۳- PtL برای تولید سوخت‌های مایع فیشر-تروپش

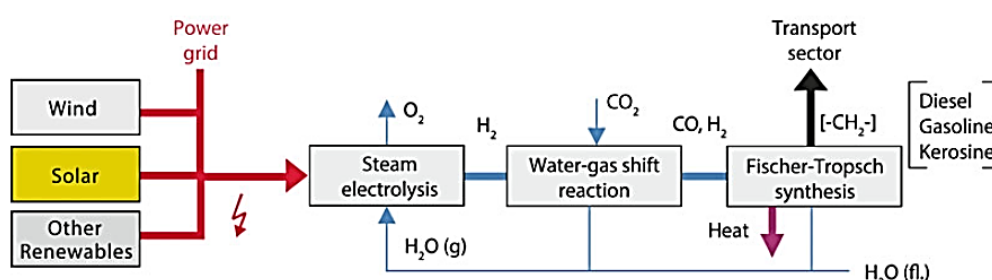
در اینجا و در حین تبدیل، واکنش معکوس تغییر آب و گاز از هیدروژن برای تبدیل CO_2 به مونوکسید کربن استفاده می‌کند. این واکنش یک واکنش جانبی گرماده در تأسیسات موجود اصلاح بخار است که هیدروژن را از گاز طبیعی تولید می‌کند. این واکنش در دماهای بالا و با کاتالیزورهای نیکل انجام می‌شود.

واحد تبدیل مورد استفاده در فرایند PtL، طراحی مشابهی با اصلاح‌کننده بخار دارد. تفاوت‌های اصلی در اهمیت واکنش معکوس تغییر آب و گاز و نحوه تأمین انرژی مورد نیاز است. در اصلاح‌کننده‌های بخار، انرژی گرمایی معمولاً با

سوزاندن گاز طبیعی تأمین می‌شود. در PtL، از گرمایش الکتریکی استفاده می‌شود. در نتیجه، سوخت‌ها نمی‌سوزند و در عوض از طریق اتصال با انرژی الکتریکی تولید می‌شوند.

درجه حرارت کافی و بالای ۷۰۰ درجه سانتیگراد برای اطمینان از اینکه اساساً فقط CO و H_2 در فرآیند FT وارد می‌شوند، ضروری است. متان بی‌اثر است و در نتیجه یک گاز حامل است که باعث تلفات می‌شود. این بدان معنی است که این سنتز در مقایسه با متاناسیون نقطه تمرکز متفاوتی دارد [۲۰-۲۲].

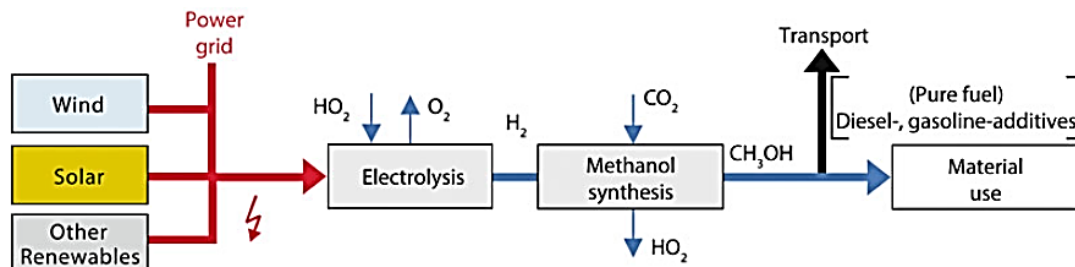
اساساً سوخت‌های مایع مبتنی بر فرآیند FT می‌توانند برای کاربردهای زیادی استفاده شوند. اما در شرایط فعلی، برای استفاده در هواپیما بسیار مناسب هستند. شکل ۷-۲ شماتیک یک سیستم ذخیره‌سازی PtL را نشان می‌دهد [۲۲].



شکل ۷-۲: شماتیک یک سیستم ذخیره‌سازی PtL با استفاده از فرآیند FT برای تولید سوخت‌های مایع برای هواپیما

۷-۴- PtL برای تولید متانول

در حال حاضر، متانول به طور معمول با استفاده از مواد اولیه فسیلی مانند متان یا ذغال سنگ تولید می‌شود. اما برای کربن‌زدایی در بخش انرژی، جایگزین‌های تجدیدپذیر در بخش حمل و نقل مورد نیاز هستند. در اینجا، متانولی که به طور پایدار با استفاده از سیستم ذخیره‌سازی PtL/متانول از انرژی‌های تجدیدپذیر تولید می‌شود می‌تواند نقش مهمی داشته باشد. همچنین می‌تواند در صنایع شیمیایی به عنوان ماده اولیه شیمیایی جایگزین شود و یا جایگزین منابع انرژی فسیلی گردد [۲۰-۲۲]. شکل ۷-۳ شماتیک یک نمونه سیستم ذخیره‌سازی PtL/متانول را نشان می‌دهد. این سیستم‌ها در درجه اول به دلیل استفاده از متانول با سایر سیستم‌ها متفاوت هستند. مزیت متانول نسبت به منابع انرژی گازی، هیدروژن و متان، چگالی انرژی حجمی آن است. در نتیجه، مدیریت آن به ویژه در مخازن بارگیری و تخلیه آسان‌تر است [۲۲].



شکل ۷-۳: شماتیک یک سیستم ذخیره‌سازی PtL/متانول

دو مزیت سنتز متانول نسبت به فرآیند FT قابلیت انتخاب و بازده تبدیل انرژی بالای آن است. سیستم‌های ذخیره‌سازی متانول یک منبع انرژی یکنواخت تولید می‌کنند. فرآیند FT طیف وسیعی از سوخت‌های مایع را از هیدروکربن‌های مختلف و با طول زنجیره مختلف تولید می‌کند که به مرحله آماده‌سازی سوخت جداگانه‌ای نیاز دارند. علاوه بر این، منبع انرژی متانول می‌تواند برای کاربردهای غیر انرژی در صنایع شیمیایی استفاده شود. برخلاف PtG متان، هیچ زیرساخت ذخیره‌سازی موجود وجود ندارد که بتوان از آن برای توزیع متانول به مصرف‌کنندگان استفاده کرد. اما متانول در بعضی مناطق با زیرساخت‌های نفتی و پتروشیمی سازگار است. امروزه مخلوط‌های یک رقمی متانول-بنزین معمولاً در دسترس هستند. این مخلوط‌ها یک راه‌حل ساده برای تأمین سوخت‌های زیستی و افزایش سهم انرژی‌های تجدیدپذیر در بخش حمل و نقل را ارائه می‌دهند. در این میان یک عیب متانول سمی بودن بالای آن است. اما از نظر میکروبیولوژیکی نسبت به نفت خام، به راحتی محلول در آب است. این بدان معنی است که متانول همراه با LNG (از PtG) منبع انرژی مناسبی برای حمل و نقل است [۲۰-۲۲]. علاوه بر آنچه که گفته شد، موتورهای اتومبیل را می‌توان برای استفاده از متانول خالص یا بنزین حاوی درصد بالایی از متانول، اصلاح کرد. همچنین اگر از پیل‌های سوختی در آینده استفاده بیشتری شود، می‌توان آنها را به راحتی اصلاح کرد تا در بخش‌های برق، گرمایشی و حمل و نقل با متانول کار کنند [۲۰-۲۲].

۷-۵- راندمان سیستم‌های PtL

همان‌طور که در قسمت‌های قبلی توضیح داده شد، اجزای فرآیند PtL عبارتند از الکترولیز، تبدیل و سنتز. تنها در صورتی که سنتز بر اساس CO باشد و اگر از قبل با HTES اتفاق نیفتاده باشد، تبدیل مورد نیاز است. CO به طور خاص توسط سنتز فیشر-تروپش مورد نیاز است. همچنین سنتز متانول می‌تواند از CO₂ استفاده کند. در درجه اول راندمان به نوع الکترولیز مورد استفاده بستگی دارد. با استفاده از الکترولیز بخار می‌توان تلفات گرمایی محسوس حاصل از سنتز گرماده را به طرز چشمگیری کاهش داد. در نتیجه، اتصال HTEL با سنتز بخار و سوخت می‌تواند راندمان را بین ۶۵ تا ۷۰ درصد افزایش دهد [۲۰-۲۲].

اگر از الکترولیز قلیایی یا PEM استفاده شود، راندمان فقط ۵۵ تا ۶۰ درصد افزایش می‌یابد. از آنجایی که این واکنش گرمای اتلافی کمتری تولید می‌کند، بر اساس اصول ترمودینامیکی، سنتز متانول کارآمدتر از سنتز متان است. راندمان کلی برای تأسیسات بزرگ ۷۵ تا ۸۰ درصد است [۲۰-۲۲].

۷-۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این فصل سیستم ذخیره‌سازی PtL مورد بررسی قرار گرفت. مباحثی که در این فصل به آنها پرداخته شده شامل اهمیت PtL در انتقال انرژی، سنتزهای مربوطه در سیستم C-H-O، PtL برای تولید سوخت‌های مایع فشر-تروپش، PtL برای تولید متانول و راندمان سیستمهای PtL بود.

فصل ۸

سوخت‌های اقیانوس به عنوان توسعه

بیشتر PtG و PtL

مقدمه

مشکل PtG و PtL این است که تحت شرایط فعلی، از نظر اقتصادی به طور کلی مقرون به صرفه نیستند. در آینده، تولید انرژی فسیلی و هسته‌ای متوقف خواهد شد. از آنجایی که منابع انرژی تجدیدپذیر مانند نیروگاه‌های برق آبی، زمین گرمایی و زیست توده از نظر پتانسیل محدود هستند، انتقال انرژی بیشتر به نیروی باد و انرژی خورشیدی متکی خواهد بود. این منابع به علت نوسان زیاد به دلایل اقتصادی و فنی در مقیاس صنعتی برای فناوری‌های صنایع شیمیایی مناسب نیستند؛ چرا که این صنایع نیاز به برق‌رسانی مداوم در ۸۷۶۰ ساعت در سال را دارند [۱۹ و ۲۱].

بخش‌های قبلی نشان داد که ذخیره‌سازی انرژی شیمیایی یک جز مهم در انتقال انرژی خواهد بود. در این فصل بررسی می‌کند که چگونه منابع تجدیدپذیر می‌توانند به طور مداوم و پایدار انرژی مورد نیاز این ذخیره‌سازی را تحت شرایطی که مردم می‌پذیرند تأمین کنند.

۸-۱- مواد اولیه و سوخت‌های اقیانوسی^۱ - پتانسیل موجود

۸-۱-۱- ارائه بزرگترین پتانسیل انرژی تجدیدپذیر توسط باد و خورشید

منابع انرژی خنثی CO₂ که از انرژی‌های تجدیدپذیر تولید می‌شوند برای اطمینان از تأمین انرژی سالم و سازگار با محیط زیست مورد نیاز هستند.

برخی از منابع تجدیدپذیر مانند منابع زیست توده، زمین گرمایی، انرژی آبی یا جزر و مدی از پذیرش عمومی و پتانسیل محدودی برخوردار هستند و در نتیجه نمی‌توان انتظار داشت که تقاضای جهانی برق، گرمایش و سوخت را تأمین کنند. دو منبع انرژی تجدیدپذیر با بیشترین بازده، انرژی باد و خورشید هستند. پتانسیل آنها بیش از چندین برابر تقاضای جهانی است. اما در دسترس بودن زمانی آنها برای ذخیره‌سازی انرژی جهت تأمین پیوسته و پایدار انرژی امری ضروری است.

استفاده اقتصادی از منابع اولیه انرژی، محدود به تأسیسات انرژی خورشیدی و بادی است. در نتیجه در آینده این تأسیسات بزرگترین منابع اولیه انرژی خواهند بود. آنها به عنوان منابع انرژی به عوامل فنی یا نظارتی تعیین کننده، مناطق در دسترس برای این تأسیسات و همچنین به پذیرش این نوع تولید انرژی توسط جوامع حاضر در آن مناطق بستگی دارند [۱۹ و ۲۱].

^۱ Ocean Fuels

۸-۱-۲- منطق ناشی از انرژی حاصله از اقیانوس

کمبود سوخت‌های فسیلی و تغییرات آب و هوایی نیروهای محرک انتقال انرژی هستند. انتقال انرژی هم با افزایش راندمان انرژی و هم با بهره‌برداری از منابع انرژی تجدیدپذیر حاصل خواهد شد. انرژی اتمی به دلایل مختلفی گزینه مناسبی نیست. استفاده از این انرژی شامل مواردی نظیر دفع زباله‌های اتمی، خطرات یک حادثه بزرگ ناشی از عوامل داخلی یا خارجی یا یک حمله تروریستی، اثرات استخراج اورانیوم و مقبولیت عمومی کم است که باید در رابطه با پتانسیل آن به عنوان یک منبع انرژی مورد توجه قرار گیرند. بنابراین بررسی پتانسیل انرژی‌های تجدیدپذیر گزینه مناسب‌تری است [۱۹۲۱].

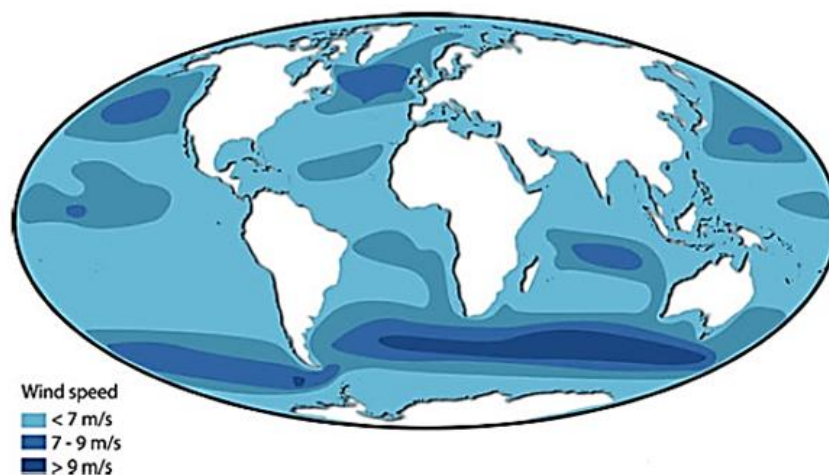
۸-۱-۳- بهره‌گیری از باد در اقیانوس به عنوان یک راه‌حل جهانی

در حال حاضر راه‌حل‌های مبتنی بر زیست توده متمرکز بر انتقال به سوخت‌های پایدار و مواد اولیه هستند. اما پتانسیل زیست توده ناکافی است و بازده آن از ۰٫۵ تا ۲٪ (از انرژی خورشیدی تا زیست توده با استفاده از فتوسنتز) منجر به عملکرد بسیار کم می‌شود [۱۹۲۱].

در حال حاضر استفاده از انرژی باد در اقیانوس‌ها به عنوان یک گزینه جدی مطرح شده است. مزایای چشمگیر استفاده از انرژی باد در اقیانوس‌ها عبارتند از [۱۹۲۱]:

- حدود ۷۱٪ سطح زمین توسط اقیانوس پوشانده شده است.
- بیشترین و بزرگترین پتانسیل از انرژی باد در اقیانوس‌ها است.
- پتانسیل انرژی تجدیدپذیر در اقیانوس اساساً بدون استفاده باقی می‌ماند.
- مقبولیت استفاده از انرژی در اقیانوس نسبت به فناوری‌های واقع در نزدیکی مناطق مسکونی بیشتر است.
- بسته به فناوری استفاده شده، تأثیر بر محیط زیست در مقایسه با زیست توده، انرژی فسیلی، انرژی هسته‌ای یا سایر اشکال انرژی کمتر است.

شکل ۸-۱ پتانسیل انرژی باد در اقیانوس‌ها را نشان می‌دهد [۱۹].



شکل ۸-۱: پتانسیل انرژی باد در اقیانوس‌ها

۸-۱-۴- محدودیت‌های انرژی بادی در بستر دریا و اقیانوس

تفاوت اصلی بین انرژی بادی در خشکی و اقیانوس این است که استفاده از تاسیسات در اقیانوس بیشتر است اما نگهداری، نصب و بهره‌برداری آن هزینه بیشتری دارد. علاوه بر این، تاسیسات دریایی باید در برابر تنش‌هایی مانند یخ و قرار گرفتن در معرض موج‌های بزرگ اقیانوس مقاومت داشته باشند. در نتیجه، در طراحی آنها باید بارهای دینامیکی بزرگ را مد نظر قرار داد.

در حال حاضر طیف وسیعی از فناوری‌های فوندانسیون برای نصب تاسیسات بادی در اعماق مختلف آب استفاده می‌شوند [۱۹ و ۲۱]. این فناوری‌ها عبارتند از:

الف) عمق کم (حدود ۱۰ الی ۲۵ متر):

- فوندانسیون جاذبه (فوندانسیون سنگین وزن)

- فوندانسیون تک شمع^۱

ب) عمق متوسط (حدود ۲۰ الی ۵۰ متر):

- فوندانسیون سه شمع

- فوندانسیون سه/چهار پا^۲

- مفاهیم برج مشبک

- فوندانسیون شمع مکش^۳

^۱ Single-Pile Foundation

^۲ Three/Four-Leg Foundations

^۳ Suction-Pile Foundation

تفاوت قابل توجه دیگر با فناوری خشکی، قابلیت دسترسی به تأسیسات انرژی بادی است. برای اطمینان از دسترسی آسان و ایمن پرسنل تعمیرات و نگهداری، تأسیسات انرژی بادی دریایی باید به فرود هلیکوپتر یا پهلو گرفتن کشتی مجهز شوند. علاوه بر این، کشتی‌ها فقط در ساعات روشنایی روز که آب‌ها آرام هستند می‌توانند به تأسیسات دسترسی پیدا کنند.

سیستم کنترل عملکرد تأسیسات به فناوری کنترل از راه دور مجهز است. همچنین این تأسیسات به تجهیزات جانبی اضافی، سنسورها و سیستم‌های کنترل وضعیت مجهز شده‌اند تا خطاها را سریعاً تشخیص دهند. بالابرها و جرثقیل‌ها برای تعمیرات، نگهداری و تعویض قطعات (جعبه دنده، ژنراتور، بلبرینگ‌ها و ترانسفورماتور) نصب می‌شوند. تفاوت قابل توجه دیگر تأسیسات خشکی با تأسیسات دریایی این است که تأسیسات دریایی باید به گونه‌ای ساخته شوند که در برابر رطوبت محیط و سطح بالای نمک مقاومت کنند. همچنین جهت محافظت در برابر خوردگی و ساییدگی، بخش‌های مختلف تأسیسات از مواد مخصوصی پوشانده می‌شوند [۱۹ و ۲۱].

از تأسیسات متداول دریایی بادی تنها در آب‌های کم عمق می‌توان استفاده کرد. از آنجایی که آب‌های کم عمق معمولاً در نزدیکی ساحل قرار دارند، باید از این تأسیسات برای تغذیه برق در شبکه استفاده شود. اما بیشترین پتانسیل باد در نواحی دورتر از اقیانوس قرار دارد که اتصال کابل به این تأسیسات برای انتقال برق به خشکی معمولاً مقرون به صرفه نیست [۱۹ و ۲۱].

۸-۲- سکوهای شناور

۸-۲-۱- اصول عملکرد

انرژی باد ناشی از اقیانوس را می‌توان در سکوهای بزرگ شناور که دارای تأسیسات انرژی باد هستند یا توسط تأسیسات مستقل انرژی باد که در کف اقیانوس لنگر انداخته و به یکدیگر متصل شده تا مزرعه بادی شکل بگیرد، به انرژی الکتریکی تبدیل کرد. سکوهای شناور مستحکم بوده و می‌توانند شرایط سخت اقیانوس را تحمل کنند. آنها می‌توانند شرایط شدید آب و هوایی را تحمل کنند و دسترسی به آنها نیز آسان است. حداقل در حین نصب تأسیسات به پرسنل موجود در محل نیروگاه احتیاج است.

سکوهای شناور بادی را می‌توان در اعماق بیش از ۵۰ متر ساخت. این سکوها بر اساس اجسام شناور و پهلوگیری آنها به موارد ذیل طبقه‌بندی می‌شوند [۱۹ و ۲۱]:

- سکوهای شناور (نوع اسپار)^۱

- سکوهای نیمه غوطه‌ور

^۱ Spar Type

- سکوه‌های پایه کششی (استاندارد برای تأسیسات نفت و گاز دریایی)

- نوع پونتونی^۱ و هیبریدی

برخی از موارد بالا دارای طراحی ماژولار هستند تا بتوان آنها را در کارخانه‌های کشتی‌سازی مونتاژ کرد. اما برخی از آنها نیاز به مونتاژ مبدل باد بر روی سکو یا اتصال تأسیسات به یکدیگر برای تشکیل مزرعه بادی در اقیانوس دارند. این مسئله باعث افزایش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و زمان مورد نیاز برای نصب تجهیزات می‌شود. سکوهایی با بدنه نیمه غوطه‌ور را می‌توان به همراه مبدل‌های باد در یک کارخانه کشتی‌سازی مونتاژ کرد و سپس به محل نصب منتقل کرد [۱۹ و ۲۱].

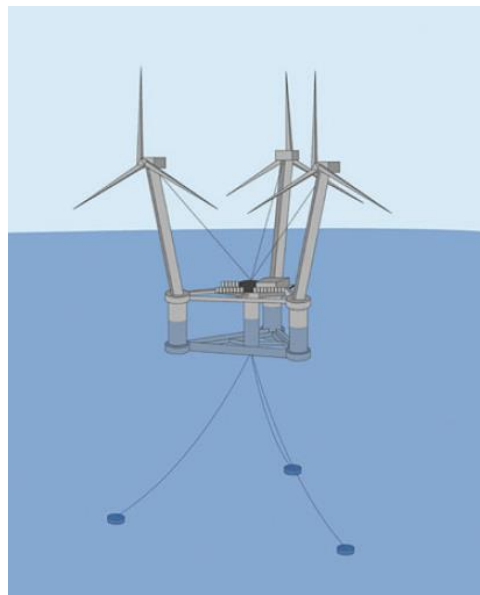
حفظ ثبات و پایداری در شرایط محیطی سخت و همچنین در هوای طوفانی یک مشکل پیچیده است. در هنگام طوفان، تأسیسات متصل به زنجیر در اعماق آب فرو می‌روند تا با افزایش فشار به پایین، پایداری را بهبود ببخشند. بدنه‌های شناور از بتن مقاوم، مسلح یا در صورت امکان از فولاد ساخته شده‌اند. بدنه‌های شناور می‌توانند دارای طراحی صلب یا انعطاف‌پذیر باشند. بدنه‌های شناور سفت و سخت از شناوری خود برای نگه داشتن تأسیسات برق بادی بالاتر از آب استفاده می‌کنند. سازه‌های منعطف و نیمه غوطه‌ور، آب بالاست^۲ را به داخل و خارج چند مخزن تعبیه شده در بدنه شناور پمپ می‌کنند و برای جبران قدرت باد و موج، مرکز ثقل را جابجا می‌کنند. اما پایداری این سازه‌ها به سیستم پهلویی و همچنین بدنه شناور بستگی دارد. بسته به طراحی و پایداری سکو در آب، رانش و چرخش در یک محور عمودی ممکن است مشکلات دیگری را ایجاد کند. زنجیر ارزان است اما برای مهار حرکت ناشی از باد و امواج یا جلوگیری از حرکت چرخشی و غلتکی کار موثر و قابل توجهی انجام نمی‌دهد. پهلوی گرفتن سکو با چندین اتصال دهنده تاندونی به طور موثر از تاب خوردن جلوگیری می‌کند. در نتیجه این طرح به طور مکرر در صنعت استخراج نفت و گاز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۹ و ۲۱].

با توجه به کشش عمیق بدنه شناور، از سکوه‌های شناور نوع اسپار در کلاس چند مگاوات تنها در عمق بیش از ۱۰۰ متر می‌توان استفاده کرد. از آنجایی که این سکوها پایداری کمتری دارند، نمی‌توان از آنها به عنوان سکوه‌های تولید سوخت استفاده کرد. در تأسیسات بزرگ که چندین مبدل بادی را حمل می‌کنند، هزینه‌های پهلویی با در نظر گرفتن ظرفیت کمتر است [۱۹ و ۲۱].

سکوه‌های نیمه غوطه‌ور و سکوه‌های پایه کششی به دلیل ثبات در آب، بهترین گزینه‌ها هستند. با وجود هزینه‌های بالای آنها در مقایسه با سکوه‌های دیگر که قبلاً اجرا شده‌اند، پروژه‌هایی که هم اکنون در حال برنامه‌ریزی یا ساخت هستند از این طرح‌ها استفاده می‌کنند. شکل ۸-۲ نمونه‌ای از سکوه‌های نیمه غوطه‌ور را نشان می‌دهد [۱۹].

^۱ Pontoon

^۲ Ballast Water



شکل ۸-۲: شماتیک یک سکو نیمه غوطه‌ور

۸-۲-۲- پتانسیل و راندمان

تأسیسات شناور برق در آب‌های عمیق می‌تواند به طور قابل توجهی نواحی بیشتری را در اقیانوس با شرایط باد مناسب مورد بهره‌برداری قرار دهند. از مزایای عمده سکوه‌های شناور نیروگاه‌های بادی می‌توان به توان بالای الکتریکی و بهره‌برداری مناسب در اقیانوس اشاره کرد. از لحاظ تئوری، پتانسیل در نواحی عمیق اقیانوس برای تغذیه شبکه برق و همچنین تولید سوخت‌های سینتتیک به اندازه کافی زیاد است. بر اساس شکل ۸-۱، در آب‌های اروپا، نواحی مناسب در قسمت شمالی دریای شمال، دریای ایرلند و در سواحل فرانسه و پرتغال متمرکز شده‌اند. همچنین به عنوان مثال، در بخشی از دریای شمال در مرزهای آبی آلمان، استفاده از تأسیسات شناور انرژی باد به دلیل داشتن آب‌های کم عمق (حداکثر ۶۰ متر عمق) امکان‌پذیر نیست [۱۹ و ۲۱].

۸-۲-۳- هزینه‌ها

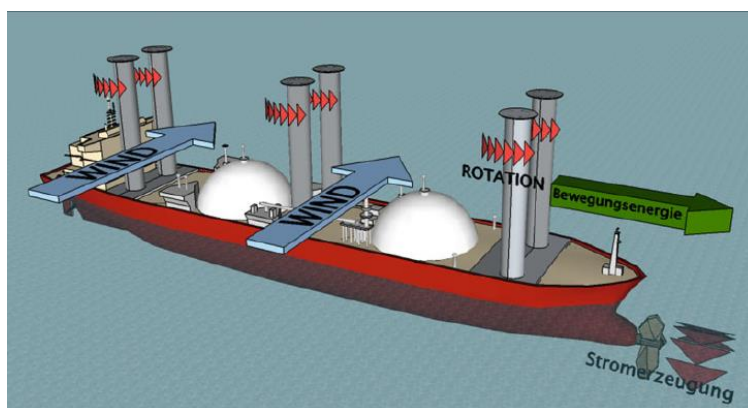
از آنجایی که هیچ مزرعه بادی شناوری تاکنون احداث نشده است، برآورد قابل اعتمادی از هزینه‌های آنها وجود ندارد. یافتن تعادل صحیح بین قدرت مزرعه بادی، ظرفیت تولید سوخت، ظرفیت ذخیره‌سازی روی سکو و سرمایه‌گذاری یا هزینه‌های عملیاتی برای قسمت‌های مختلف یک چالش بزرگ است. تأسیسات کوچک با سطح توان پایین برای تحقیق و توسعه مناسب به نظر می‌رسند. اما به دلیل فناوری‌های بالا و هزینه‌های پرسنلی، در شرایط فعلی چنین تأسیسات کوچکی بعید است مقرون به صرفه باشند. در بلند مدت، سازه‌های بسیار بزرگ یا مزرعه‌های بادی بزرگ می‌توانند یک گزینه مناسب و مقرون به صرفه با پتانسیل کافی برای تولید سوخت‌های سینتتیک یا مواد اولیه برای صنایع شیمیایی (مانند متانول) باشند [۱۹ و ۲۱].

۸-۳- کشتی انرژی^۱

۸-۳-۱- اصول عملکرد

بادبان انرژی یک سیستم ذخیره‌سازی انرژی بادی/برق آبی است که به صورت کشتی انرژی اجرا می‌شود. این سیستم در شکل ۸-۳ نشان داده شده است. یک توربین در آب، بخشی از انرژی جنبشی کشتی را به برق تبدیل می‌کند. توربین که روی کشتی نصب شده است برای حرکت ژنراتوری که برق تولید می‌کند استفاده می‌شود. از طرفی، برق نیز می‌تواند به طور مستقیم از جریان باد تولید شود. سپس برق به صورت الکتروشیمیایی همراه با آب و CO_2 (با استفاده از PtG یا PtL) به شکل قابل ذخیره‌ای از انرژی تبدیل می‌شود [۱۹ و ۲۱].

کشتی‌های انرژی می‌توانند به طور مداوم از پتانسیل بزرگ بادی در اقیانوس برای تولید سوخت‌های تجدیدپذیر با چگالی انرژی بالا، مانند هیدروژن، متان (گاز طبیعی)، متانول و سوخت دیزل یا جت نیز استفاده کنند.



شکل ۸-۳: شماتیک یک کشتی انرژی با روتور بادبانی

۸-۳-۲- مزایا و معایب کشتی انرژی

مزایای استفاده از کشتی انرژی عبارتند از [۱۹ و ۲۱]:

- بهره‌برداری از پتانسیل عظیم و تجدیدپذیر انرژی در اقیانوس.
- کشتی انرژی ترکیبی از فناوری‌های مختلف است. از آنجایی که این ترکیب جدید است و نه متکی به یک فناوری خاص، خطر سوء عملکرد به حداقل می‌رسد.
- شرایط هواشناسی و جغرافیایی در اقیانوس، منجر خواهد شد که سرعت باد به میزان قابل توجهی بالاتر از خشکی باشد. همچنین کشتی‌های انرژی می‌توانند مسیر خود را برای دنبال کردن مناطق بادی با عملکرد بالا تنظیم کنند. این امر می‌تواند منجر به بهره‌برداری بسیار زیاد از انرژی تجدیدپذیر باد شود. محاسبات اولیه بهینه‌سازی مسیر

^۱ Energy Ship

- حرکت کشتی‌های انرژی، استفاده ۷۰۰۰ ساعتی از انرژی باد را نشان می‌دهد. این بدان معنی است که می‌توان از باد به عنوان منبع پایه برای تولید سوخت و مواد اولیه شیمیایی استفاده کرد.
- تعمیرات و نگهداری کشتی‌های انرژی آسان‌تر از سکوهاى شناور بادی است. دلیل این امر این است که این کشتی‌ها را می‌توان در بنادر اسکان داد و تعمیر کرد.
- این "کشتی‌های سبز" می‌توانند در کنار بخش‌های دریایی، مهندسی مکانیک و مهندسی تأسیسات، مشاغل جدیدی را ایجاد کنند. ساخت و نگهداری کشتی‌های انرژی، در واقع استفاده پایدار از زیرساخت‌های موجود در کشتی‌سازی است. این تأسیسات می‌توانند به صورت انبوه تولید شوند زیرا برای شرایط مختلف جغرافیایی یا آب و هوایی نیاز به تغییر و اصلاح چندانی ندارند.
- با وجود این مزایا این روش با چالش‌های خاصی نیز روبرو است [۱۹ و ۲۱]:
- عملکرد کشتی بسیار شبیه به عملکرد صنایع شیمیایی است. برخلاف نیروگاه‌های بادی و تأسیسات خورشیدی، کار کردن با شیف‌ت کاری در کشتی‌ها مستلزم این است که پرسنل دائماً در محل حضور داشته باشند.
- تست‌های اولیه کشتی بسیار پرهزینه است. قبل از تست نیاز به تأییدیه سازمان کشتیرانی دارد.

۸-۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این فصل از ضابطه به بررسی سوخت‌های اقیانوسی به عنوان ماده‌ای توسعه بیشتر PtG و PtL پرداخته شد. استفاده از سوخت‌های اقیانوسی نیازمند بهره‌گیری از سکوهاى شناور و کشتی‌های انرژی است. به منظور آشنایی هر چه بیشتر، اصول عملکرد، مزایا و معایب و همچنین هزینه‌های موارد مذکور در این فصل بررسی شد.

مراجع

- [1]. Michael Sterner, Ingo Stadler, " Handbook of Energy Storage: Demand, Technologies, Integration", Springer, 2019.
- [2]. Bandi A, "CO2 recycling for hydrogen storage and transportation. Electrochemical CO2 removal and fixation", Energy Convers Manag 36, 1995.
- [3]. Bertau M, Offermanns H, Plass L, Schmidt F, Wernicke H-J, "The basic chemical and energy feedstock of the future", Springer, Heidelberg, Berlin, New York, 2014.
- [4]. Bott M, Thauer RK, "Proton-motive-force-driven formation of CO from CO2 and H2 in methanogenic bacteria", Eur J Biochem 168:407–412.
- [5]. Brian D. James, George N. Baum, Julie Perez, Kevin N. Baum, "Technoeconomic Analysis of Photoelectrochemical (PEC) Hydrogen Production", Final Report – DOE Contract Number: GS-10F-009J, Arlington, Virginia, 2009.
- [6]. Brückner N, Obesser K, Bösmann A, Teichmann D, Arlt W, Dungs J, Wasserscheid P, "Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems", ChemSusChem 7:229–235, 2014.
- [7]. Mittlestadt C, Willey J, Stone R, Riffle J, Rowlett J, Daryaei A, "High Temperature, High Pressure Electrolysis", 2016.
- [8]. FAO (2008) The State of Food and Agriculture 2008: Biofuels – Prospects, Risks and Opportunities. FAO, Rome.
- [9]. FOWC (2013) Fukushima Floating Offshore Wind Farm Demonstration Project. Fukushima Offshore Wind Consortium (<http://www.fukushima-forward.jp>)
- [10]. Gardiner M (2012) Fuel Cells and Hydrogen Enabling Large Scale Renewable Energy. IPHE Hydrogen for Energy Storage Workshop, Sevilla.
- [11]. Gebald C, Wurzbacher JA, Tingaut P, Zimmermann T, Steinfeld A (2011) Amine-Based Nanofibrillated Cellulose As Adsorbent for CO2 Capture from Air. Environ Sci Technol 45(20):9101–9108.
- [12]. Gebald C, Wurzbacher JA, Tingaut P, Steinfeld A (2013) Stability of Amine-Functionalized Cellulose during Temperature-Vacuum-Swing Cycling for CO2 Capture from Air. Environ Sci Technol 47(17):10063–10070.
- [13]. Hasegawa N, Yoshida T, Tsuji M, Tamura Y (1996) Integrated carbon recycling system for mitigation of CO2 emissions utilizing degraded thermal energy. Energy Convers Manag 37(6-8):1333–1338.
- [14]. Krajete A (2013) Biological Methanation for Intermittent Power Storage. 2. OTTI Power-to-Gas Konferenz Regensburg, Regensburg.
- [15]. Kutas G, Lindberg C, Steenblik R (2007) Biofuels– At What Cost? Government Support for Ethanol and Biodiesel in the European Union. International Institute for Sustainable Development (IISD), Genf (2007 Update).
- [16]. Reuter M (2013) Power-to-Gas: Biological methanization; first at a municipal sewage plant. 8th International Renewable Energy Storage Conference, Berlin.
- [17]. Sauer DU (2006) The demand for energy storage in regenerative energy systems. First International Renewable Energy Storage Conference (Eurosolar IRESI), Gelsenkirchen.
- [18]. Specht M (1998) Comparison of the renewable transportation fuels, liquid hydrogen and methanol, with gasoline – energetic and economic aspects. Energy conversion and management.
- [19]. Statoil (2014) Hywind – The floating wind turbine. <http://www.statoil.com/>. Accessed 11 Mar 2014 (Statoil ASA).

-
- [20]. Sterner M (2009) Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems. Limiting global warming by transforming energy systems. Renewable Energies and Energy Efficiency vol 14. Kassel University Press, Kassel.
- [21]. Vannuci D (2011) Technologies – State of the Art. Offshore Renewable Energy Conversion platforms- Coordination Action. <http://www.orecca.eu/> (Orecca Project).
- [22]. Zuberbühler U, Specht M (2013) Power-to-Gas, Experience with demo and pilot plants, up to 99% methane. 8. International Renewable Energy Storage Conference – Session Power-to-Gas, Berlin.

خواننده گرامی

امور نظام فنی و اجرایی سازمان برنامه و بودجه کشور، با گذشت بیش از چهل سال فعالیت تحقیقاتی و مطالعاتی خود، افزون بر هفتصد عنوان نشریه تخصصی- فنی، در قالب آیین نامه، ضابطه، معیار، دستورالعمل، مشخصات فنی عمومی و مقاله، به صورت تألیف و ترجمه، تهیه و ابلاغ کرده است. گزارش حاضر در راستای موارد یاد شده تهیه شده، تا در راه نیل به توسعه و گسترش علوم در کشور و بهبود فعالیت های عمرانی به کار برده شود. فهرست نشریات منتشرشده در سال های اخیر در سایت اینترنتی nezamfanni.ir قابل دستیابی می باشد.

Energy Storage Guide

Fifth Part: Principles of Design, Fabrication and Operation of Chemical Storage Devices

[No. 840-5]

Implementation Niroo research institute

Project Manager Omid Shahhosseini M.Sc. of Electrical Eng.

Authors & Contributors Committee:

Abbasali Amirfakhrian Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng.

Omid Shahhosseini Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng

Confirmation Committee:

Morteza Torabi Niroo research institute M.Sc. of Metallurgy Eng.

Niki Moslemi Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng.

Zahra Madihi Bidgoli Niroo research institute M.Sc. of Electrical Eng.

Steering Committee(Plan and Budget Organization):

Farzaneh Agharamzanali Head Group of Technical and Executive Affairs Department

Alirez Totonchi Deputy of Technical and Executive Affairs Department

Mohamad reza talaakoob Expert Engineering, Technical and Executive Affairs Department

Syed Vahidedin Rezvani Expert Engineering, Technical and Executive Affairs Department

Alireza Fakhrrahimi Expert Engineering, Technical and Executive Affairs Department

Abstract:

Electrical energy storage technologies are very efficient, although they are very expensive and have less capacity compared to other storage technologies. Electrochemical energy storage has lower costs and higher capacities. The same is true of chemical energy storage devices. Batteries have many limitations in terms of capacity and long-term storage. However, there are no such restrictions in chemical storage. Chemical energy storage devices may have significant losses, but at present, in combination with existing gas and liquid fuel infrastructure, they are the only suitable option for long-term storage of renewable energy.

Today, chemical energy storage is used as a backup factor in energy supply. Carriers of solid energy (wood and coal), liquid (crude oil) and gas (natural gas) are stored using various technologies. Chemical energy storage will be very important, especially if it is used as a long-term storage for the electricity sector or as a combustible material and fuel for the transportation and heating sectors.

In view of the above, efforts are being made to build a variety of chemical storage systems and commercialize them with better specifications and performance with special focus. With the widespread use of the above systems and the necessary improvements, these equipment in Iran will soon be used on a large scale.

In view of the above, efforts are being made to build a variety of chemical storage systems and commercialize them with better specifications and performance with special focus. With the widespread use of the above systems and the necessary improvements, these equipment in Iran will soon be used on a large scale. In addition to comprehensive research and research activities, it is obvious that one of the measures needed to prepare the necessary conditions for the optimal and widespread use of these storage devices, is to develop a technical guide for the design, construction and use of these systems. With regard to this issue, the preparation and compilation of the guide for chemical storage facilities has been considered and addressed. The leading criterion addresses these issues in eight chapters. This rule not only discusses the common technologies of chemical energy storage, but also the storage of renewable energy in the form of gaseous energy carriers (power to gas, PtG) and liquid (power to liquid, PtL), energy carriers for the electrical sector, Heat and chemical industries are also described in detail and their dimensions and structure are also examined.

**Islamic Republic of Iran
Plan and Budget Organization**

Energy Storage Guide

**Fifth Part: Principles of Design, Fabrication and Operation of
Chemical Storage Devices**

No.840-5

Last Edition: 31-07-2021

Deputy of Technical and Infrastructure
Development Affairs

Ministry of Energy

Department of Technical and Executive
Affairs

Niroo Research Institute

nezamfanni.ir

Nri.ac.ir

2022

این ضابطه با عنوان «اصول طراحی، ساخت و
بکارگیری ذخیره‌سازهای شیمیایی» به تفکیک
دربدارنده اصول کلی عملکرد ذخیره‌سازهای
شیمیایی، فناوری ذخیره‌ساز الکترولیز، فناوری
ذخیره‌سازی، متاناسیون و سنتز شیمیایی، نگهداری
و ذخیره‌سازی، فناوری‌های تبدیل و استخراج
انرژی، سیستم‌های ذخیره‌سازی PtG، سیستم‌های
ذخیره‌سازی PtL و سوخت‌های اقیانوس به عنوان
توسعه بیشتر PtL و PtG می‌باشد.