



هیدروژن آینده انرژی



نویسنده : محمدرضا نجفی زاده

مقدمه

قابل اطمینان ترین تئوری در مورد آغاز شکل گیری جهان، هیدروژن را به عنوان اولین عنصری معرفی می کند که در بدو آغاز جهان شکل گرفته و مادر سایر عناصر به حساب می آید. علاوه بر آن بخش عمده انرژی در جهان به ویژه انرژی تولید شده در خورشید از همجوشی این عنصر حیاتی بدست می آید. ستارگان غالباً از هیدروژن به شکل پلاسما ساخته شده اند، هیدروژن ۷۵ درصد ماده موجود در جهان را تشکیل می دهد. بخش اصلی انرژی ستارگان نیز از همجوشی هسته ای هیدروژن بدست می آید، خورشید نیز به عنوان یک ستاره از این قاعده مستثنی نیست، انرژی آب رودخانه ها یا هیدروانرژی، انرژی جریان های اقیانوسی، انرژی حاصل از جزرومد و انرژی باد همگی به تابش خورشید و در نتیجه به وجود هیدروژن وابسته می باشند. از طرف دیگر هیدروژن می تواند همانند گاز طبیعی بسوزد و انرژی حرارتی تولید نماید. یکی از کاربردهای بسیار جالب و جدید هیدروژن تولید برق توسط پیل سوختی می باشد. معمولاً در پیل های سوختی علاوه بر انرژی الکتریکی، آب نیز تولید می شود، بطوریکه تولید آب بدون استفاده از انرژی اضافه می تواند به صرفه جویی انرژی کمک نماید. پیل سوختی در توان های پایین قابل حمل است، حجم و وزن کمی دارد، در نتیجه از آن می توانیم در تجهیزات قابل حمل و خودروها استفاده نماییم. این ویژگی ها از پیل سوختی منبع تولید انرژی یا به عبارت صحیح تر حامل انرژی بدون رقیبی ساخته است. از طرف دیگر بعد از تکامل هستی و قابل زیست شدن کره زمین؛ هیدروژن به همراه کربن به عناصر ساختمانی تقریباً همه سوخت های فسیلی تبدیل شدند. مواد شکل یافته تحت فشار و دمای مناسب از این دو عنصر را امروزه با عنوان سوخت های فسیلی می شناسیم.

ترکیبات هیدروژن نیز غالباً مفید و پر کاربرد می باشند. تقریباً همه سوخت ها نظیر سوخت های فسیلی و الکل ها از هیدروژن تشکیل شده اند، علاوه بر آن اسید سولفوریک (H_2SO_4) یک ترکیب دارای هیدروژن است که از گذشته میزان مصرف آن نشانگر صنعتی بودن یک کشور محسوب می شده است. علاوه بر اسید سولفوریک، اسید هیدروفلوریک (HF) و اسید کلردیک (HCl) نیز در فرایندهای شیمیایی و پتروشیمیایی بعنوان کاتالیزور کاربرد زیادی دارند. در کنار کاربردهای بیشمار هیدروژن، این عنصر گاهی مشکلاتی را نیز ایجاد می کند، نمونه هایی از این مشکلات، تردی هیدروژنی ($Hydrogen embrittlement$)، تاول زدن هیدروژنی ($Hydrogen blistering$)، ترک های تنشی هیدروژنی ($Hydrogen Stress Cracking$)، هجوم هیدروژنی ($Hydrogen attack$) در فرایند جوشکاری یا حضور هیدروژن در دمای بالا در نزدیکی تجهیزات فلزی می باشند. در موارد اشاره شده فوق هیدروژن باعث ایجاد خوردگی یا کاهش استحکام لوله و تجهیزات فلزی می شود. بخش دیگری از مشکلات هیدروژن مربوط به ترکیبات گوگردی آن به ویژه H_2S می باشد. از یک سو این ترکیب بسیار سمی بوده و برای سلامتی و محیط زیست مضر می باشد و از سوی دیگر این ترکیب در حضور

در دهه ۱۹۵۰ میلادی ناسا (NASA) مطالعه بر روی هیدروژن و آزمایش استفاده از آن به عنوان سوخت فضاپیماها را آغاز نمود و در ماموریت آپولو ۱۱ در سال ۱۹۶۱ میلادی به ماه از هیدروژن به عنوان سوخت استفاده شد. این کاربرد طلیعه‌ای برای استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت در انواع دیگر فضاپیماها و وسایل نقلیه هوایی، دریایی و زمینی شد. توسعه پیل سوختی نیز به صورت جدی از دهه ۱۹۶۰ میلادی آغاز شد. علاوه بر کاربردهای سوختی در قرن بیستم استفاده گسترده از هیدروژن در پالایش و بهبود کیفیت محصولات نفتی، تولید شیشه، مواد معدنی، دارو، مواد غذایی و ده‌ها کاربرد مهم دیگر باعث توسعه صنایع مرتبط با تولید، ذخیره، انتقال و در نهایت مصرف هیدروژن گردید. ارزش سوختی بسیار مناسب این گاز را در جدول ۱ مشاهده می‌نماید. در ادامه لیستی از کاربردهای هیدروژن را مشاهده می‌نمایید:

الف - حوزه انرژی

۱- انرژی‌های زیستی (Bioenergy)

Cellulosic Biofuels

Renewable Diesel

۲- سوخت هیدروژنی (Hydrogen Fuel)

Material Handling

Power Generation

Transportation

۳- تولید نفت و گاز (Oil/Gas Production)

Oil Sands Production



شکل ۱: منابع و کاربردهای هیدروژن

آب به اسیدسولفوریک تبدیل شده و ضمن ایجاد مشکلات زیست محیطی و سلامتی، باعث خوردگی تجهیزات فرایندی یا لوله‌های انتقال سیال هیدروکربنی در صنعت نفت، گاز و پتروشیمی می‌شود. مشکلات ناشی از این ترکیب به حدی زیاد است که یکی از واحدهای اصلی پالایشگاه گاز طبیعی، واحد شیرین سازی (Sweetening) یا در واقع واحد حذف سولفید هیدروژن از جریان گاز طبیعی و نفت خام می‌باشد. جالب است بدانیم که برای حذف سولفید هیدروژن غالباً از آمین‌ها که از ترکیبات هیدروژن دار می‌باشند، استفاده می‌شود.

تاریخچه

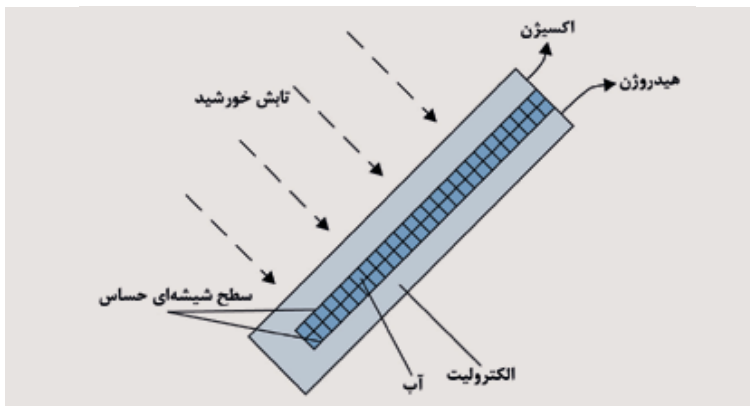
هیدروژن برای بار اول در قرن ۱۶ میلادی توسط دانشمندی به نام Paracelsus کشف گردید. او از واکنش میان اسید و فلزات توانست گازی قابل اشتعال بدست آورد. این گاز، هیدروژن بود اما ماهیت آن شناخته شده نبود. برای بار دوم این گاز در سال ۱۷۶۶ میلادی توسط کشیش، فیزیک و شیمی دان انگلیسی هنری کاوندیش (Henry Cavendish, 1731-1810) کشف و شناخته شد. اما او و پریستلی (Joseph Priestley) که آزمایش‌هایی بر روی هیدروژن انجام داد، هیچکدام این گاز را به خوبی توصیف نکردند. سرانجام شیمیدان فرانسوی آنتوان لوران لاووازیه (Antoin Laurent de Lavoisier, 1743-94) در سال ۱۷۸۸ میلادی این گاز قابل اشتعال را به دلیل آنکه در هنگام سوخت با اکسیژن، آب تولید می‌کرد هیدروژن (Hydrogen) نامید.

کاربرد هیدروژن

پس از کشف هیدروژن به دلیل سبک بودن، اولین کاربری هیدروژن بر روی همین اصل متمرکز گردید. از سال ۱۷۸۳ میلادی تلاش برای پر کردن بالون‌ها توسط این گاز سبک آغاز گردید، اما تلاش‌های موفق در این زمینه را باید به Ferdinand von Zeppelin آلمانی در ابتدای قرن بیستم نسبت دهیم. او توانست کشتی هوایی مشابه یک بالن را بسازد. این وسیله ابتدایی مسافرت هوایی، عاقبت خوشی نداشت و سرانجام این پروژه با انفجار و کشته شدن تعداد زیادی در یکی از این پروازها، بسته شد. پس از آن در ایده‌ای مشابه بمب Zeppelin تولید و در جنگ جهانی بکار گرفته شد. در ادامه از هیدروژن به عنوان سوخت استفاده شد که به دلیل گرانی آن و عدم امکان تولید کافی آن با فناوری موجود این پروژه که توسط مهندسان آلمانی شروع شده بود، توفیق چندانی نداشت تا اینکه

نوع سوخت	Specific Energy MJ/kg	Energy Density MJ/l
۱ سوخت جت	۴۳/۲	۳۴/۹
۲ بنزین	۴۶/۰۸	۳۴/۲
۳ سوخت دیزل	۴۵/۳۶	۳۸/۱۶
۴ کروسین	۵۰	۵۰
۵ GTL	۴۴/۲	۳۳/۶
۶ CNG @ 200bar	۵۰	۸/۲۸
۷ LPG	۴۶	۲۴/۵۷
۸ LNG	۵۰	۲۱/۲
۹ هیدروژن مایع	۱۲۰	۸/۴
۱۰ هیدروژن (200bar)	۱۲۰	۱/۹۰۸
۱۱ متانول	۱۹/۹	۱۵/۹
۱۲ اتانول	۲۷/۲	۲۱/۶
۱۳ بیودیزل	۳۸/۹	۳۳/۹
۱۴ ذغال سنگ	۲۹/۵۲	۲۷/۳۶
۱۵ LiBH ₄	۲۲/۲	۱۴/۴
۱۶ چوب	۱۵/۱۲	۱۰/۸
۱۷ باتری لیتیوم-یون	۱/۹۸	۶/۰۸

جدول ۱: مقایسه انرژی ویژه و چگالی انرژی برخی از سوخت‌ها



شکل ۲: تولید هیدروژن به روش فتوالکترولیز

نتایج بسیار خوبی در برداشته‌اند و به نظر می‌رسد در آینده بتوانند بخشی از نیاز بازار را تامین نمایند. تعدادی از فرایندهایی که در حال استفاده می‌باشند و برخی از فرآیندهای در حال توسعه در ادامه لیست شده‌اند. پس از این لیست برخی از روش‌ها به صورت کامل‌تر بررسی می‌شوند. باید توجه کرد که هر کدام از این فرایندها مناسب حجم تولید مشخصی بوده و همچنین با توجه به خوراک و انرژی در دسترس می‌توانند نسبت به سایر فرایندها مناسب‌تر باشند.



شکل ۳: پمپ هیدروژن برای فروش سوخت به خودروها

۴- پالایش نفت (Petroleum Refining)

Hydroprocessing

Catalyst Regeneration

۵- سلول‌های خورشیدی (Photovoltaics)

(III/V Solar Cells)

Polysilicon

Thin Film

ب- ساخت اقطعات الکترونیک

۱- Integrated Circuit Assembly and Test

۲- Passive Components

۳- Printed Circuit Board Assembly and Test

۴- Silicon Semiconductors

۵- LED/Compound Semiconductor

ج- سایر کاربردها

۱- پتروشیمی

۲- صنایع شیمیایی

۳- صنایع غذایی

۴- کشاورزی

۵- داروسازی

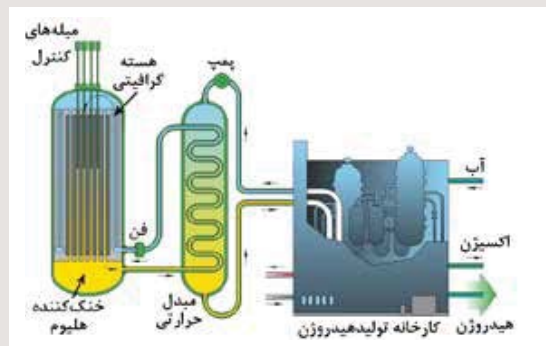
۶- شیشه‌سازی

۷- صنایع معدنی

۸- تولید فلزات

تولید هیدروژن

با گسترش کاربردها و افزایش میزان تقاضا برای هیدروژن، فرایندهای تولید نیز متناسب با تقاضای بازار گسترش یافتند. در آزمایشگاه برای تولید هیدروژن از الکترولیز یا واکنش آلومینیوم و آب در حضور عامل قلیایی، استفاده می‌شود. برای تولید در مقیاس تجاری روش‌های متعددی توسعه یافته‌اند. هر کدام از این روش‌ها متناسب با خوراک و انرژی مناسب و ارزانی که در نزدیکی وجود دارد توسعه یافته‌اند. به عنوان مثال در پالایشگاه‌های نفت مناسب است که از Fuel gas، گازمتان یا باقی مانده‌های هیدروکربنی که ارزش تجاری چندانی ندارند استفاده شود. مطابق سناریوهای انرژی، در آینده تقاضا برای هیدروژن بسیار بالا خواهد بود و به نظر می‌رسد روش‌های فعلی مناسب آینده این صنعت نباشند. از طرف دیگر تولید هیدروژن از سوخت‌های فسیلی چندان منطقی بنظر نمی‌رسد زیرا از یک طرف عمر این منابع کوتاه بوده و از طرف دیگر سوخت‌های فسیلی گران قیمت و آلاینده می‌باشند. بنابراین باید به دنبال راه‌حلی با توجه فنی و اقتصادی بهتر بود. با این شرایط به نظر می‌رسد استفاده از منابع تجدیدپذیر نظیر انرژی خورشیدی یا زیست توده (Biomass) و بیوگاز و همچنین استفاده از سیکل ترکیبی نیروگاه‌های اتمی یا نیروگاه‌های گازی نیز کاملاً توجه داشته باشد. برخی از روش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی



شکل ۴: تولید هیدروژن در سیکل ترکیبی نیروگاه هسته‌ای

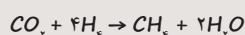
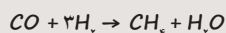
این واکنش، گرمازا و در یک راکتور کاتالیستی بستر ثابت (Fixed-Bed Catalytic Reactor) در دمای 343°C صورت می‌گیرد، معمولاً برای اینکه افزایش دما باعث محدود شدن واکنش تعادلی نشود، سیال در حال واکنش در راکتور، با استفاده از چند بستر کاتالیستی (Multiple Catalyst Beds) خنک می‌شود. کاتالیزور مورد استفاده در این فرایند، مخلوطی از اکسیدهای آهن و کروم می‌باشد.

مرحله سوم: «خالص‌سازی گاز (Gas Purification)»

در ادامه فرایند لازم است دی‌اکسید کربن بطور کامل حذف گردد. برای این حذف می‌توان از مواد جاذب نظیر محلول آمین یا محلول کربنات پتاسیم داغ استفاده نمود. محلول جاذب در یک ستون جذب (Absorber) سینی‌دار یا پر شده (Packing) در مجاورت سیال فرایند قرار می‌گیرد. این برج غالباً دارای ۲۴ سینی یا معادل آن بستر پر شده است. پس از آنکه محلول جاذب دی‌اکسید کربن را جذب نمود، برای استفاده مجدد آن را به برج احیاء می‌فرستند.

مرحله چهارم: «متان‌سازی (Methanation)»

در این مرحله مقادیر باقیمانده دی‌اکسید کربن و مونو‌اکسید کربن همانند روابط زیر به متان تبدیل می‌شوند:



این مرحله نیز در یک راکتور کاتالیستی بستر ثابت در دمای 427°C انجام می‌شود. هر دو واکنش فوق، گرمازا هستند و اگر غلظت CO و CO_2 در خوراک به بیش از ۳٪ بالغ شود، لازم است بخشی از گاز خنک‌کننده خروجی برای کاهش دمای واکنش، بازگردانده شود. کاتالیست شامل ۱۰ تا ۲۰٪ نیکل بر روی یک پایه مقاوم در مقابل گرما می‌باشد. شکل‌های ۵، ۳ و ۶ تولید هیدروژن با روش‌های مختلف را نشان می‌دهند.

ب- اکسایش جزئی هیدروکربن‌های سنگین

اکسایش جزئی نفت کوره با سوزاندن سوخت در فشار بالا (۸۰۰-۱۳۰۰ psig) با مقدار معینی اکسیژن خالص که برای تبدیل نفت کوره به مونو‌اکسید کربن و هیدروژن لازم است، انجام می‌گیرد. به منظور جابجایی (Shift) مونو‌اکسید کربن به هیدروژن در یک مرحله، به مقدار کافی آب به صورت بخار، به فرایند اضافه می‌شود. دی‌اکسید کربن حاصل، به روش

۱- ریفورمینگ گاز طبیعی با بخار [SMR (Steam Methane Reforming]

۲- اکسیداسیون جزئی [POX (Partial Oxidation]

۳- ریفورمینگ اتوترمال [ATX (Autothermal Reforming]

۴- ریفورمینگ پلاسما [Plasma Reforming]

۵- تبدیل ذغال سنگ به هیدروژن (Hydrogen from Coal)

۶- الکترولیز با غشای پلیمری (Polymer electrolyte membrane electrolysis)

۷- الکترولیز آب (Electrolysis)

۸- الکترولیز سود (Caustic electrolysis)

۹- الکترولیز در دمای بالا (High-temperature electrolysis)

۱۰- فتوالکترولیز [Photolysis (Photo-electrolysis]

۱۱- فتوبیوالکترولیز [Biophotolysis (Photo-biological production]

۱۲- تجزیه آب در دمای بالا (High-temperature decomposition)

۱۳- تجزیه ترموشیمی آب (Thermo-chemical water splitting)

۱۴- تبدیل زیست توده به هیدروژن (Biomass to Hydrogen)

۱۵- تولید هیدروژن از جلبک (Hydrogen from algae)

فناوری‌های مورد استفاده در پالایشگاه‌های نفت خام

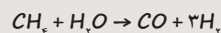
پالایشگاه‌های نفت برای عملیات هیدروکراکینگ نیازمند حجم زیادی هیدروژن می‌باشند، به همین دلیل این پالایشگاه‌ها از قدیمی‌ترین مشتریان هیدروژن محسوب می‌شوند. تعدادی از پالایشگاه‌ها برای تامین هیدروژن مورد نیاز خود از عملیات ریفورمینگ کاتالیزوری (Catalyst Reforming) با خوراک نفتا (Naphtha) و کاتالیست پلاتین، استفاده می‌کنند. پالایشگاه‌هایی که به حجم بزرگتر و اقتصادی از هیدروژن نیاز دارند از فرایندهای اکسایش جزئی (Partial Oxidation) هیدروکربن‌های سنگین مانند نفت کوره (Fuel Oil) یا ریفورمینگ با بخار (Steam Reforming) فرآورده‌های سبک مانند متان (گاز طبیعی)، اتان یا پروپان استفاده می‌کنند. هزینه‌های نسبی تولید هیدروژن از این دو روش، در درجه اول، تابعی از منبع خوراک است. هیدروژنی که در فرایند ریفورمینگ متان با بخار به دست می‌آید معمولاً ارزانتر از هیدروژنی است که از اکسایش جزئی نفت کوره تولید می‌شود، زیرا هزینه متان تقریباً ۶۵٪ کمتر از نفت کوره بر مبنای ارزش حرارتی می‌باشد.

الف- تولید هیدروژن به وسیله فرایند ریفورمینگ با بخار آب

به طور کلی ریفورمینگ با بخار آب به منظور تولید هیدروژن در چهار مرحله انجام می‌شود.

مرحله اول: «ریفورمینگ

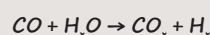
انجام واکنش کاتالیستی بین متان و بخار آب در دمای 816°C - 760°C براساس معادله زیر:



این واکنش گرماگیر است و برای انجام آن، گاز را از درون لوله‌های آکنده از کاتالیزور که در یک کوره قرار گرفته‌اند عبور می‌دهند. کاتالیزور معمولاً به شکل حلقه‌های استوانه‌ای توخالی (Hollow Cylindrical Rings) به قطر ۳/۴ اینچ است. این کاتالیزور از ۲۵ تا ۴۰ درصد اکسید نیکل بر روی یک پایه مقاوم در برابر گرما، مانند سیلیس، تشکیل شده است.

مرحله دوم: «تبدیل جابجایی (Shift Conversion)»

در این مرحله مقدار بیشتری بخار آب افزوده می‌شود تا گاز منواکسید کربن تولید شده در مرحله اول را به هیدروژن تبدیل کند. واکنش مربوطه به صورت زیر است:



« خالص سازی هیدروژن

در پالایشگاه ها مقدار قابل توجهی هیدروژن در جریان گازهای خروجی از واحدهای هیدروکراکینگ وجود دارد. چنانچه برای موازنه کلی هیدروژن پالایشگاه، نیاز به هیدروژن بیشتری باشد، می توان از باز یافت هیدروژن تولیدی در واحدهای هیدروکراکینگ و فرآورش با هیدروژن غلیظ استفاده نمود. فرایندهای مورد استفاده در این بخش عبارتند از:

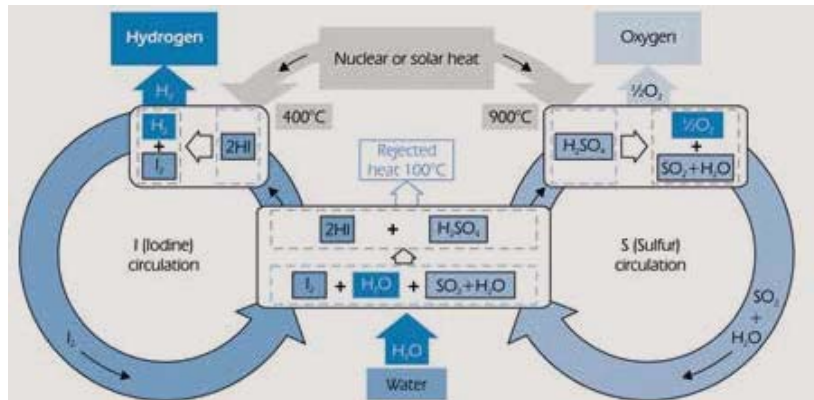
۱) جداسازی فاز به روش سرمایشی

۲) جذب سطحی

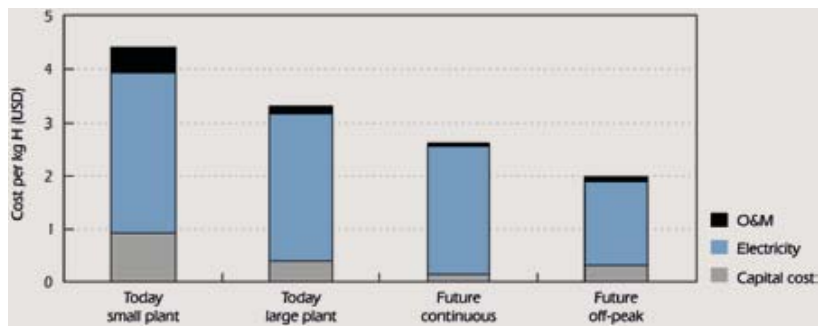
۳) نفوذ

۱- جداسازی به روش سرمایشی

در روش جداسازی سرمایشی (Cryogenic Phase Separation)، گاز تا حدود 129°C تا 157°C تحت فشار 200 psig تا 500 psig سرد می شود. فاز بخار باقیمانده حاوی ۹۰ درصد مولی هیدروژن مایع و همچنین متان و سایر هیدروکربن ها می باشد. فاز مایع تا فشار حدود 50 psig منبسط می گردد و از آن برای خنک کردن خوراک گازی استفاده می شود، بدین ترتیب، مایع مجدداً به بخار تبدیل می شود. از بخار سرد نیز برای خنک کردن خوراک گازی استفاده می شود. پیش از سرد کردن خوراک گازی؛ می بایست دی کسید کربن، سولفید هیدروژن و بخار آب را از آن جدا کرد.

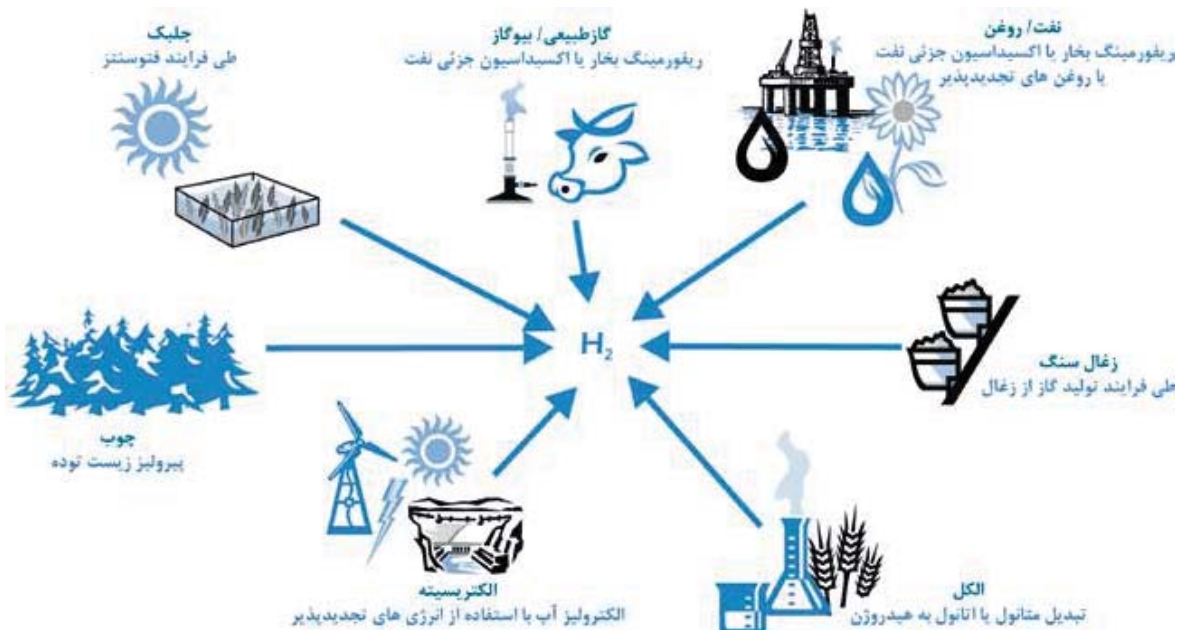
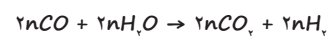
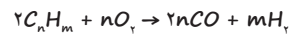


شکل ۵: تولید هیدروژن به روش ترموشیمی



شکل ۶: هزینه تولید هیدروژن

جذب در محلول کربنات پتاسیم داغ یا سایر حلال ها حذف می شود. واکنش های اکسایش جزئی در حالت ایده آل، عبارتند از:



شکل ۷: منابع مختلف تولید هیدروژن

فرایند معمولاً زمانی مناسبتر است که به درجه خلوص هیدروژن با ۹۵٪ مولی و بالاتر نیاز باشد.

معرفی واحد تحت لیسانس شرکت Technip

در این واحد به روش ریفرمینگ با بخار، هیدروژن تولید می‌شود. خوراک می‌تواند در محدوده‌ای بین گاز طبیعی تا نفتای سنگین و گازهای زاید پالایشگاهی باشد. بسیاری از واحدهای تولید هیدروژن در پالایشگاه‌های مدرن توانایی فرآورش انواع خوراک‌های متفاوت (Multiple Feedstock Flexibility) را دارند. شرکت Technip تغییر خودکار خوراک‌های متفاوت را در بسیاری از این نوع واحدها با موفقیت به اجرا گذاشته است.

« تشریح واحد

مراحل کلی فرایند این واحد شامل؛ ریفرمینگ اولیه [اختیاری]، ریفرمینگ بخار- هیدروکربن و تبدیل جابجایی (Shift Conversion) می‌باشد. خلص سازی هیدروژن به روش PSA انجام می‌شود. به هر حال با توجه به الزامات خاص فرایندی در این فرایند ممکن است تغییراتی اعمال گردد.

پیش فرآوری (Pretreatment) خوراک معمولاً شامل پیش گرمایش (Preheating) جهت جداسازی گوگرد، کلرین و دیگر سموم کاتالیست می‌باشد. خوراک گازی فرآوری شده مخلوط با بخار فرایندی غالباً وارد یک دستگاه ریفرمر اولیه (Pre-Reformer) می‌شود، که لزوم استفاده از آن با توجه به نیازمندی‌های فرایندی تعیین می‌گردد. این جریان سپس جهت انجام واکنش‌های ریفرمینگ وارد کوره‌های خاص ریفرمینگ (Fired Reformer) می‌شود. در مجموع فرایندهای ریفرمینگ به شدت گرماگیر هستند. گرمای مورد نیاز واکنش از احتراق گازهای خروجی از بخش PSA، همراه با سوخت جبرانی (Makeup Fuel) در کوره‌هایی تهیه می‌شود که دارای مشعل‌های چندگانه‌ای هستند که در سقف کوره نصب می‌شوند. مقادیر فشار و دمای عملیاتی فرایند ریفرمینگ برای هر مورد خاص بهینه‌سازی می‌شود. پیش از واکنش تبدیل جابجایی آب-گاز، از انرژی موجود در گاز ریفرمینگ جهت تولید بخار استفاده می‌شود. بیشتر مونوکسید کربن در راکتور جابجایی (Shift Reactor) تبدیل به هیدروژن می‌شود. از میعانات حاصل از بخار فرایندی یا آب خنک کننده موجود در سیستم پس از



شکل ۸: پکیج تولید هیدروژن

۲- جذب سطحی

در فرایند جذب سطحی (Adsorption)، هیدروکربن‌های موجود در گاز توسط یک جاذب جامد نظیر غربال مولکولی (Molecular Sieve) جذب می‌شوند و هیدروژن با درجه خلوص دلخواه خارج می‌شود. معمولاً از چند ظرف مختلف حاوی ماده جاذب استفاده می‌شود به طوری که خوراک گازی به صورت متناوب از یک طرف به طرف دیگری هدایت شده و بدین ترتیب، جاذب احیا می‌شود. متان و سایر ناخالصی‌ها تنها با کاهش فشار و تخلیه از جاذب رها می‌شوند. به همین جهت، این فرایند را جذب سطحی وابسته به فشار [Pressure Swing Adsorption] PSA می‌نامند.

۳- نفوذ

فرایند نفوذ (Diffusion)، هیدروژن را از متان و سایر گازها جدا می‌کند، بدین ترتیب که هیدروژن از یک غشاء (Membrane) متشکل از الیاف سنتزی میان تهی عبور داده می‌شود. نیروی محرک در این فرایند، اختلاف فشار جزئی هیدروژن در دو طرف غشاء است. بنابراین برای دستیابی به بازدهی‌های بالا، باید اختلاف فشار زیادی در دو طرف غشاء برقرار شود.

« انتخاب روش خلص سازی

اقتصادی‌ترین روش بازیافت هیدروژن از گازهای پالایشگاهی، به حجم گازی که باید فرآوری شود، بازدهی، درجه خلوص مورد نظر هیدروژن و نوع اجزای ترکیباتی که باید جدا شوند، بستگی دارد. برای جریان‌های نسبتاً کم، (کمتر از ۳-۲ MMSCFD)، باید فرایند نفوذ را در نظر گرفت. برای جداسازی انبوه هیدروکربن‌ها از جریان‌های نسبتاً بزرگ (بیش از ۲۰ MMSCFD)، باید فرایند سرمایش را بررسی کرد. این

نوع سوخت	هیدروژن	متان	بنزین
۱ ارزش حرارتی (LHV)، kWhkg ⁻¹	۳۳/۳۳	۱۳/۹	۱۲/۴
۲ دمای اشتعال خود به خودی، °C	۵۸۵	۵۴۰	۲۲۸-۵۰۱
۳ دمای شعله، °C	۲۰۴۵	۱۸۷۵	۲۲۰۰
۴ محدوده اشتعال، Vol%	۴-۷۵	۵/۳-۱۵	۱-۷/۶
۵ حداقل انرژی اشتعال، mWs	۰/۰۲	۰/۲۹	۰/۲۴
۶ سرعت انتقال شعله در هوا، ms ⁻¹	۲/۶۵	۰/۴	۰/۴
۷ ضریب نفوذ در هوا، cm ² s ⁻¹	۰/۶۱	۰/۱۶	۰/۰۵
۸ سمی بودن	نه	نه	بله

جدول ۲: مقایسه مشخصات هیدروژن، متان و بنزین

انرژی موجود در خوراک E_F ، انرژی مصرفی E_C ،
 انرژی بخار خروجی E_S ، انرژی سوخت گازی E_{Fuel} ،
 این مقدار معمولاً بر اساس ارزش حرارتی
 پایین (LHV) هیدروژن (۳۷۰-۳۳۰) ، در
 محدوده ۳Gcal/Nm^3 تا $۳/۵\text{Gcal/Nm}^3$ قرار دارد.
 مقدار انرژی مصرفی در فرایند به عواملی همچون؛
 نوع خوراک، ظرفیت واحد، معیارهای بهینه سازی
 و مقدار بخار خروجی بستگی دارد.
 شرکت Technip در ساخت بیش از ۲۰۰ واحد تولید
 هیدروژن در دنیا مشارکت داشته است، که ظرفیت
 این واحدها بسیار متفاوت بوده است. بیشتر این
 واحدها در پالایشگاهها مورد استفاده قرار گرفته اند.

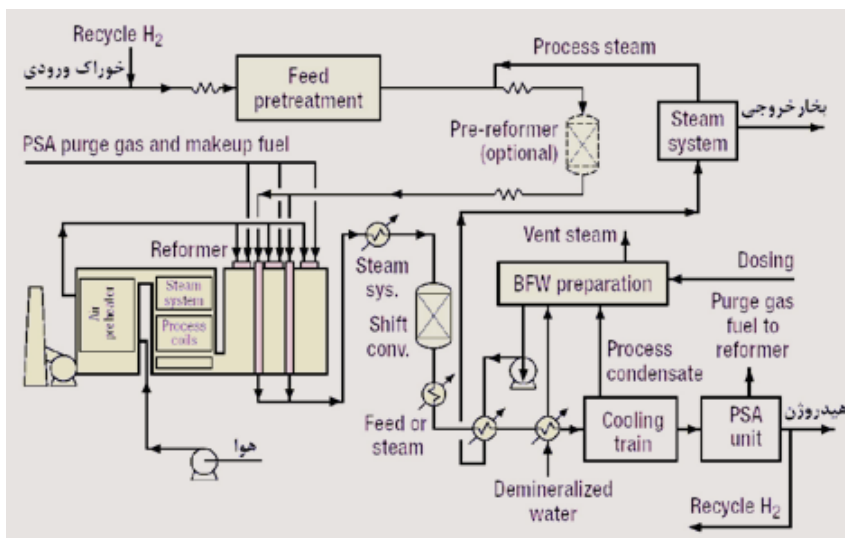
روش های کاربردی دیگر

« روش Caloric HM process

در این فرایند از متانول (MEOH) برای تولید
 هیدروژن با خلوص بالا (۹۹/۹۹٪) استفاده
 می شود. این فرایند تحت لیسانس شرکت
 Caloric Anlagenbau GmbH بوده و مطابق
 استاندارد BS ۵۰۶ توسعه یافته است. در این فرایند به
 میزان $۳۰۰-۱۰۰\text{Nm}^3/\text{h}$ هیدروژن تولید می شود.
 برای تولید $۱۰۰\text{Nm}^3/\text{h}$ هیدروژن، مقدار ۶۳۰
 kg/h متانول، ۳۶۰kg/h آب بدون املاح، ۵۵kW
 برق و $۱۳\text{m}^3/\text{h}$ آب برای خنک سازی استفاده
 می شود. در این فرایند برای خالص سازی نهایی
 هیدروژن از روش PSA (Pressure Swing Adsorption)
 استفاده می شود.

« روش Caloric HCE process

در این فرایند که فرایندی با دمای پایین
 است از گاز طبیعی، LPG و متانول برای تولید
 هیدروژن با خلوص بالا (۹۹/۹۹٪) استفاده
 می شود. این فرایند نیز تحت لیسانس شرکت
 Caloric Anlagenbau GmbH بوده و مطابق
 استاندارد BS ۵۰۶ توسعه یافته است. در این
 فرایند به میزان $۳۰۰-۵۰\text{Nm}^3/\text{h}$ هیدروژن تولید
 می شود. برای تولید $۱۰۰\text{Nm}^3/\text{h}$ هیدروژن، مقدار
 ۶۶kg/h متانول، ۱۶۵kg/h آب بدون املاح،
 ۷۵kW برق و $۱۳\text{m}^3/\text{h}$ آب استفاده می شود. در این
 فرایند نیز برای خالص سازی نهایی هیدروژن از
 PSA استفاده می شود.



شکل ۹: روش تحت لیسانس Technip

فرآورش لازم، دوباره در سیستم تولید بخار جهت استفاده مجدد در فرایند استفاده می شود. جریان کل سیستم بخار موجود در فرایند معمولاً توسط گردش طبیعی (Natural Circulation) انجام می شود. در ادامه، گاز فرایند به واحد PSA جهت خالص سازی هیدروژن ارسال می گردد تا غلظت مونوکسید نیتروژن آن به کمتر از ۱ ppm برسد.

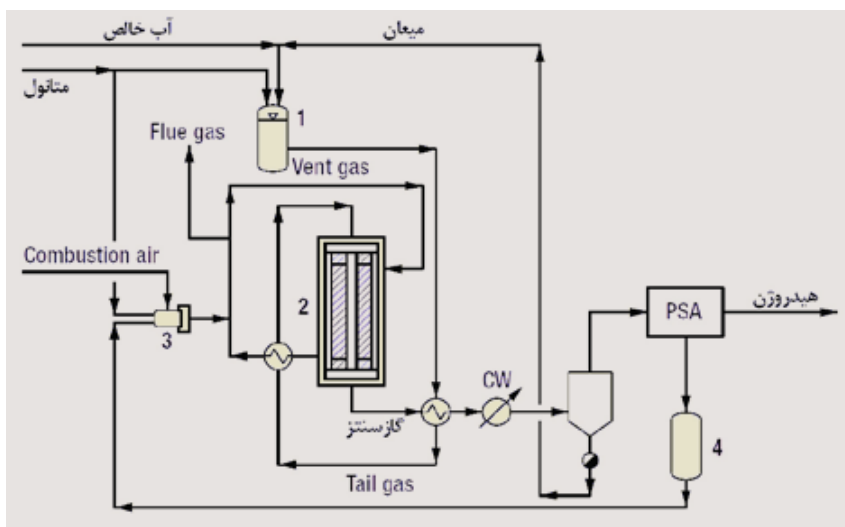
« موازنه انرژی فرایند

مقدار انرژی مصرفی در فرایند از رابطه زیر بدست می آید:

$$E_C = E_{Fuel} - E_S - E_F$$

فرایند	خوراک	ظرفیت نمونه	خلوص
۱ ریفورمینگ بخار	گاز طبیعی، نفتا، متانول	$۵۰۰-۲۰۰\text{Nm}^3/\text{h}$	۹۹/۹۹٪
۲ ریفورمینگ بخار، دمای پایین	گاز طبیعی، LPG، متانول	$۳۰۰-۵۰\text{Nm}^3/\text{h}$	۹۹/۹۹٪
۳ ریفورمینگ متانول	متانول	$۳۰۰-۱۰۰\text{Nm}^3/\text{h}$	۹۹/۹۹٪
۴ Pressure Swing Adsorption	گاز غنی از هیدروژن	$۲۰۰۰-۵۰\text{Nm}^3/\text{h}$	۹۹/۹۹٪

جدول ۳: مقایسه فرایندهای مختلف تولید هیدروژن



شکل ۱۰: تولید هیدروژن به روش Caloric HM

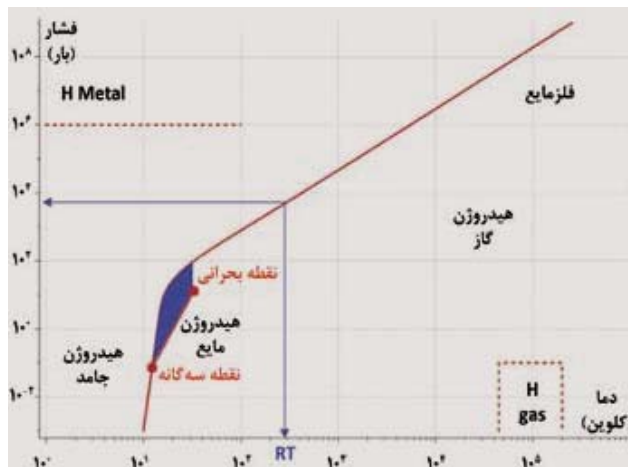
ذخیره‌سازی هیدروژن

مولکول هیدروژن می‌تواند به شکل‌های مختلف بسته به درجه حرارت و فشاری که در نمودار فازی مشاهده نمودید، وجود داشته باشد. در درجه حرارت پایین‌تر از -252°C ، هیدروژن به صورت جامد با دانسیته $70/6 \text{ kg/m}^3$ وجود دارد و در درجه حرارت‌های بالاتر از 0°C با دانسیته $0/089886 \text{ kg/m}^3$ در فشار 1 bar به صورت گاز یافت می‌شود. در یک ناحیه کوچک که از ناحیه سه‌گانه شروع شده و به نقطه بحرانی ختم می‌شود، هیدروژن مایع با دانسیته $70/8 \text{ kg/m}^3$ در درجه حرارت -253°C وجود دارد. در درجه حرارت محیط، هیدروژن به صورت گاز است و توسط معادله واندروالس (Van der Waals Correlation) می‌توان آن را توضیح داد.

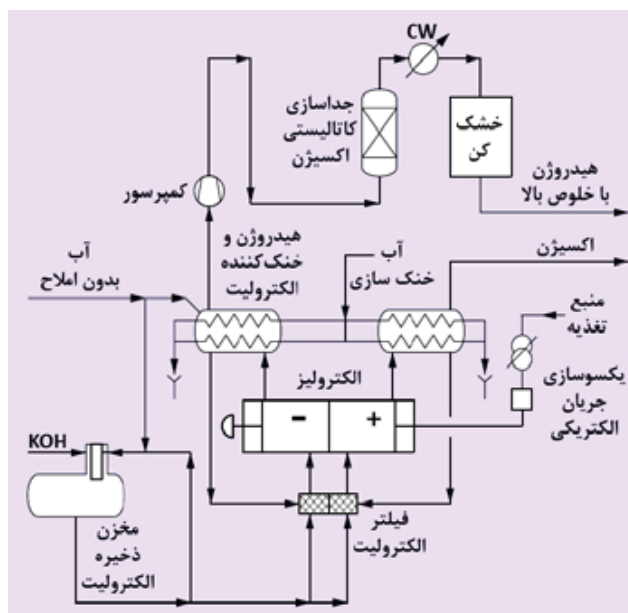
اساس ذخیره‌سازی هیدروژن بر دو اصل مهم استوار می‌باشد. اصل اول کاهش حجم هیدروژن و اصل دوم جذب و آزادسازی هیدروژن است. یک کیلوگرم هیدروژن در فشار جو و درجه حرارت پایین، 11 m^3 حجم دارد. به منظور کاهش حجم هیدروژن، لازم است آن را متراکم نمود یا با کاهش دادن دما به پایین‌تر از دمای بحرانی، آن را مایع نمود. روش دیگر کاهش دادن نیروی دافعه بین مولکول‌های هیدروژن در تقابل با یک ماده دیگر می‌باشد. در این روش هیدروژن توسط یک ماده جاذب، جذب و در موقع لازم آزادسازی می‌شود. ذخیره‌سازی هیدروژن بر مبنای این دو اصل [سه روش] اشاره شده را می‌توان به انواع زیر تقسیم نمود.

۱- ذخیره‌سازی هیدروژن در فشار بالا (بیش از 800 bar)

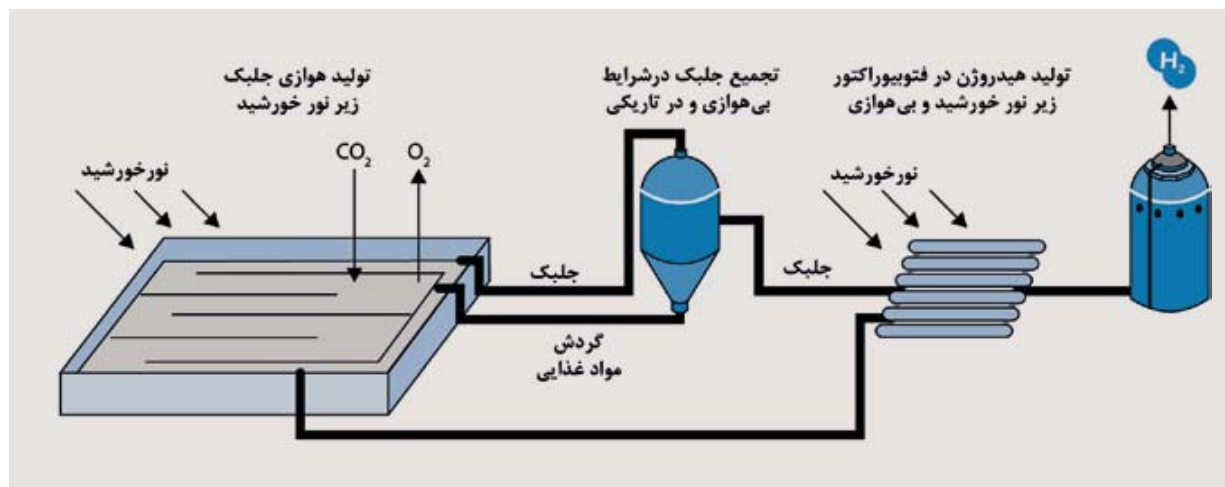
این روش رایج‌ترین روش فعلی ذخیره‌سازی هیدروژن است. سیلندرهایی از جنس مواد مرکب (Composite) با وزن بسیار پایین و مقاومت در فشارهای بالا تا حدود 80 MPa به صورت تجاری تولید شده و کاربرد دارند. سیلندرهایی فلزی غالباً از جنس فولاد سخت زنگ‌نزن یا آلایژ مس یا آلومینیوم ساخته می‌شوند. فشرده‌سازی هیدروژن را می‌توان به وسیله انواع مختلف کمپرسور به ویژه کمپرسورهای ارزان قیمت پیستونی انجام داد.



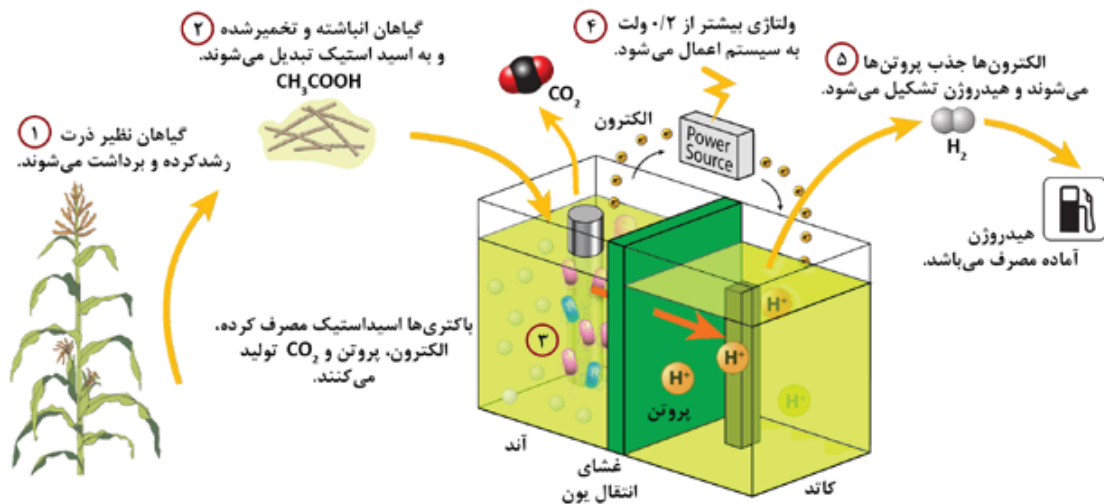
شکل ۱۱: بررسی حالت‌های مختلف هیدروژن



شکل ۱۲: تولید هیدروژن با استفاده از الکترولیت KOH



شکل ۱۳: تولید هیدروژن با استفاده از جلبک



شکل ۱۴: تولید هیدروژن با استفاده از گیاهان نظیر ذرت

۳- جذب سطحی فیزیکی هیدروژن
جذب سطحی گاز بر روی یک سطح، نتیجه نیروی میدانی در سطح یک ماده جامد است، که جذب نامیده می‌شود. در این فرایند مولکول‌های گاز یا بخاری که جذب می‌شوند را ماده جذب شده می‌نامند. شروع جذب سطحی مولکول‌های گاز بر روی سطح یک ماده جامد همراه با نوسانات متغیر توزیع بار است

۲- ذخیره‌سازی هیدروژن مایع در دمای بسیار پایین (۲۱k)
هیدروژن مایع در مخزن‌های سردسازی در دمای ۲۱/۲ k در فشار محیط ذخیره می‌شود. چرخه‌های سرمایشی ژول تامسون و Linde مبنای فرایندهای مایع‌سازی هیدروژن می‌باشند. مایع‌سازی و ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت مایع به مقدار زیادی انرژی نیاز داشته و فرایندی با هزینه بالا بشمار می‌آید. به همین دلیل به غیر از کاربردهای هوا و فضا که در آنها هزینه اهمیت کمتری دارد، در سایر موارد این روش، مناسب تلقی نمی‌شود.



شکل ۱۵: مقایسه حجم مخازن هیدروژن در فناوری‌های مختلف

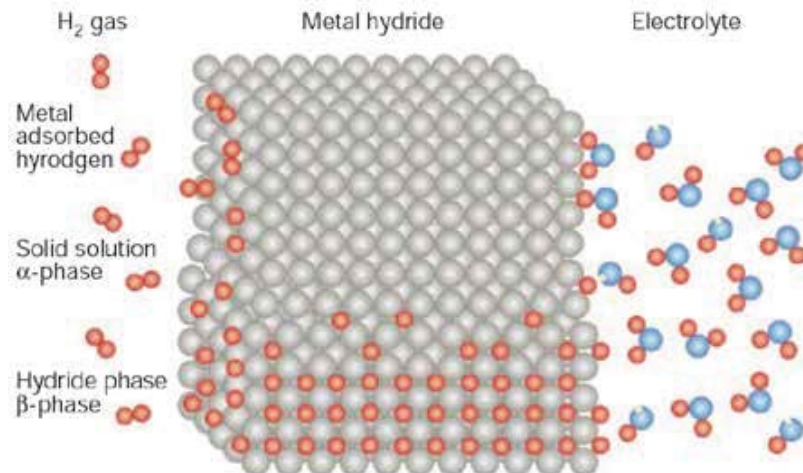
افزایش می‌دهد. به صورت ذاتی فرایند آزادسازی هیدروژن در چندصد درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد. این دما اساساً مناسب استفاده کاربردی از این ماده نمی‌باشد. برای حل این مشکل و افزایش ظرفیت جذب هیدروژن، با وارد کردن هترواتم‌ها (Heteroatoms) در ساختار کربن به عنوان مناطق پیوندی بطوریکه با باردار کردن شبکه کربنی، می‌توان جاذب را فعال‌تر نمود. همچنین بهینه‌سازی نانو ساختارها به طور موثر بر پیوند بین کربن‌ها اثر می‌گذارد، افزایش سطح تماس کربن باعث افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی می‌شود، لذا ذخیره‌سازی هیدروژن به ازای هر $500 \text{ m}^3/\text{g}$ سطح تماس کربن به میزان یک درصد افزایش می‌یابد. برای رسیدن به هدف مشخص شده (۶ درصد وزنی هیدروژن) به میزان $3000 \text{ m}^3/\text{g}$ سطح کربن نیاز است.

« انواع نانو ساختارهای کربنی

نانولوله کربنی، فولرین (Fluorine)، اروژل‌های کربنی و نانوفیبرهای کربنی انواع نانو ساختارهای مورد استفاده برای ذخیره‌سازی هیدروژن می‌باشند. در سال ۱۹۹۷ برای اولین بار گزارش شد که نانولوله‌های کربنی تک دیواره ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن بالایی دارند. در این تحقیق، هیدروژن با ظرفیت بالا (۵ تا ۱۰٪ وزنی) داخل نانولوله‌های کربنی تک دیواره ذخیره شد. قابل ذکر است که جذب به صورت فیزیکی درون حفره‌ها انجام می‌شود. نانولوله‌های کربنی در دو نوع SWNT و MWNT دیده می‌شوند.

۱- جذب در هیدرید فلزی

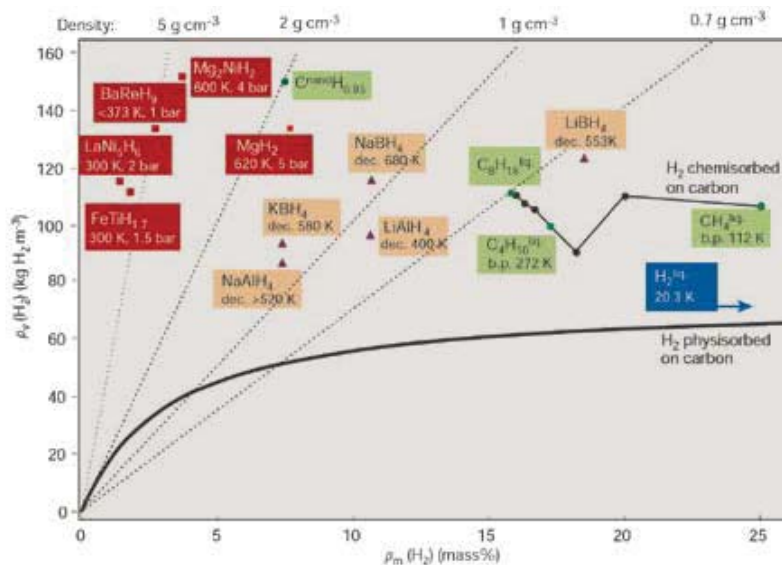
فلزات، ترکیبات بین فلزی و آلیاژها به صورت معمول با هیدروژن واکنش داده و ترکیبات فلز-هیدروژن جامد را تشکیل می‌دهند. هیدریدها به صورت یونی، کووالانسی و فلزی وجود دارند. LaNiH_5 ، TiFeH_5 ، CeNi_2H_7 ، Mg_2NiH_4 ، $\text{Y}_2\text{Ni}_7\text{H}_8$ نمونه‌هایی از هیدریدهای فلزی می‌باشند. یکی از جنبه‌های جالب هیدریدهای فلزی، دانسیته حجمی بالای اتم‌های هیدروژن در شبکه میزبان است. Mg_2FeH_8 و $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ که از هیدریدهای کمپلکس می‌باشند، دارای دانسیته حجمی هیدروژن به میزان $150 \text{ kg}/\text{m}^3$ می‌باشند. اغلب هیدریدهای فلزی دارای نسبت هیدروژن به فلز $H/M=2$ می‌باشند. البته نسبت‌های بزرگ‌تر نظیر $H/M=4/5$ را نیز می‌توان



شکل ۱۶: ذخیره هیدروژن در ساختار فلزی

که واکنش‌های پاشنده (Dispersive reaction) یا اندروالسی نامیده می‌شود. در یک فرایند جذب سطحی فیزیکی یک مولکول گاز با چندین اتم سطح جامد، واکنش می‌دهد. واکنش‌های بین گاز و سطح جامد به دو شکل جاذبه‌ای و دافعه‌ای صورت می‌گیرد. تحقیقات برای ذخیره‌سازی جذب سطحی بر روی نانویوب‌های کربنی، زئولیت‌ها و آلیاژهای تیتانیوم به صورت گسترده انجام پذیرفته است. در مجموع می‌توان گفت فشار پایین، هزینه نسبتاً پایین مواد استفاده شده و طراحی ساده سیستم ذخیره‌سازی، از فواید این روش بوده و مقدار کم هیدروژن جذب شده، به ویژه در مورد جاذب کربنی و همچنین نیاز به درجه حرارت‌های پایین از اشکال‌های اساسی این روش به حساب می‌آیند.


علیرغم اشکال‌های اشاره شده، تحقیق بر روی ذخیره‌سازی هیدروژن در جاذب‌های کربنی با جدیت ادامه دارد. ارزانی، فراوانی، سبکی، شناخته بودن فرایندهای ساخت انواع ساختارهای متخلخل از آن، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مطلوب و دانسیته ذخیره انرژی بالا برای ذخیره‌سازی، دلایل تمرکز بر تحقیق در مورد جاذب‌های کربنی می‌تواند به حساب آید. میزان ذخیره‌سازی در این مواد بستگی به سطح فعال، ابعاد حفره‌ها، تخلخل و چگونگی توزیع تخلخل‌ها داشته، لیکن برای بهبود میزان جذب هیدروژن در مواد کربنی، سطح کربن را با استفاده از موادی مانند اسید نیتریک اصلاح می‌کنند. وجود این عوامل شیمیایی بر روی سطح کربن، میزان جذب هیدروژن را



شکل ۱۷: مقایسه چگالی و شرایط ذخیره هیدروژن

تهیه می‌شود. اما به جای رادیکال اتیل، مایع فرار و بی‌رنگی تولید شد که جرم مولکولی آن با بوتان مطابقت می‌کرد. این ترکیب، دی اتیل روی بود. این آزمایش، اساس روشی برای تهیه ترکیبات آلکیل روی بود و این ترکیبات قابل اشتعال قبل از کشف واکنشگرهای گرسینا - رد در سال ۱۹۰۰ میلادی به عنوان عوامل آلکیل کننده استفاده می‌شدند. در سال ۱۸۹۰ میلادی، تترا کربنیل نیکل بطور اتفاقی توسط "موند" کشف شد. از دیگر کشفیاتی که بر توسعه شیمی آلی - فلزی تأثیر عمیقی داشت، می‌توان کشف فروسن در سال ۱۹۵۱ میلادی و کشف فرآیند زیگلر در سال ۱۹۵۳ میلادی را نام برد.

« چگونگی کشف کاتالیزور زیگلر - ناتا فرآیند زیگلر مربوط به تبدیل اتیلن به پلی اتیلن، بوسیله کاتالیزور متشکل از $TiCl_4$ و $AlEt_3$ می‌باشد که در انستیتو «ماکس پلانک» آلمان کشف شد. "کارل زیگلر" و همکارانش با گرم کردن تری اتیل آلومینیم با اتیلن در اتوکلاو، درباره جایگزینی اتیلن در پیوند Al-C برای تولید آلکیل‌های دراز زنجیر آلومینیم مطالعه می‌کردند که یک روز بطور تصادفی به علت آلودگی ظرف واکنش با نیکل متوجه شدند که در اتوکلاو فقط بوتن تشکیل شده است.

این اثر نیکل، توجه زیگلر را به خود جلب کرد، بطوریکه او پس از بررسی اثر سایر فلزات واسطه همراه با تری اتیل آلومینیم در اواخر سال ۱۹۵۳ میلادی، دریافت که با افزودن زیرکونیوم استیل استونات، پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا بدست می‌آید و بزودی معلوم شد که مجموعه‌ای از $TiCl_4$ و $AlEt_3$ مؤثرترین کاتالیزور برای پلیمریزاسیون استیلن است. کاری که تا آن زمان در شرایط سخت (فشار بالاتر از ۱۰۰۰ اتمسفر و دمای بیش از ۲۰۰ درجه سانتیگراد) انجام می‌شد، سرانجام او با استفاده از این کاتالیزور توانست پروپیلن تهیه کند. 

منابع:

1: Hydrogen Production and Storage, International Energy Agency

2: Hydrogen-storage materials for mobile applications, Louis Schlapbach & Andreas Züttel

در هیدریدهای فلزی نظیر $BaReH_4$ یافت. به صورت خلاصه هیدریدهای فلزی برای ذخیره‌سازی مقدار زیادی هیدروژن به صورت ایمن و فشرده موثر می‌باشند. تلاش محققان بر یافتن ترکیبات با وزن سبک متمرکز شده است. به نظر می‌رسد با کاهش وزن، این روش در آینده برای ذخیره‌سازی هیدروژن در اغلب کاربردها نظیر اتومبیل‌های هیدروژنی یا هیبریدی بسیار مناسب باشد. هیدریدهای فلزی دارای انواع مختلف نظیر: Binary Hydride, Complex Hydride, Amides / Imides, Intermetallic Hydride می‌باشند.

۲- جاذب از نوع هیدرید کمپلکس

گروهی دیگر از مواد جاذب هیدروژن تحت عنوان هیدریدهای کمپلکس شناخته می‌شوند. در قسمت قبل به نمونه‌هایی از این مواد اشاره کردیم. ترکیب $LiBH_4$ با بالاترین دانسیته وزنی (۱۸ درصد جرمی) هیدروژن در درجه حرارت اتاق می‌باشد. با این مشخصات این ترکیب برای کاربردهای هیدروژن به ویژه خودروها یا سایر وسایل متحرک بسیار مناسب می‌باشد. $LiBH_4$ سه تا چهار هیدروژن را در بالای نقطه ذوب در دمای $280^\circ C$ آزاد کرده و به LiH و بور (Boron) تجزیه می‌شود. فرایند آزادسازی می‌تواند با اضافه کردن SiO_2 تسریع شده و در دمای $100^\circ C$ انجام گیرد. این فرایند بازگشت پذیر بوده و LiH و بور در دمای $690^\circ C$ و فشار 20 bar هیدروژن را جذب کرده و $LiBH_4$ تشکیل می‌شود. $Al(BH_4)_3$ یک هیدرید کمپلکس دیگر است که دارای دانسیته وزنی خیلی بالای هیدروژن (۱۷ درصد جرمی) و دارای بالاترین دانسیته حجمی شناخته شده یعنی 150 kg/m^3 می‌باشد. این هیدرید دارای نقطه ذوب $65^\circ C$ - است و در درجه حرارت اتاق، مایع می‌باشد.

۳- واکنش شیمیایی با آب

این فرایند مبتنی بر واکنش شیمیایی فلزاتی نظیر سدیم و لیتیم با آب می‌باشد. سدیم به سرعت با آب واکنش داده و هیدروکسید سدیم و هیدروژن آزاد تولید می‌کند. برای تبدیل هیدروکسید سدیم به سدیم می‌توان از حرارت خورشیدی استفاده کرد. این روش در حال حاضر با موفقیت آزمایش شده است، اما هزینه‌های آن نسبت به روش الکترولیز خورشیدی بیشتر می‌باشد. در صورت کاهش هزینه‌های تولید این روش به دلیل روش ذخیره مناسب تر نسبت به الکترولیز خورشیدی توجیه بیشتری خواهد داشت.

ساختارهای آلی - فلزی [MOF] [Metal-Organic Framework]

این ساختارها که به نام پلیمر کوردیناسیونی نیز شناخته می‌شوند. یک اصطلاح توصیفی کلی برای زنجیرهای نامتناهی است که از لیگاند‌های پل دهنده بین یون‌های فلزی تشکیل شده است. این اصطلاح بسیار وسیع است و محدوده وسیعی از علم طراحی و ساختن ساختارها، از زنجیرهای نسبتاً ساده یک بعدی با لیگاند‌های کوچک پل دهنده مثل سیانید تا ساختارهای بزرگ منفرد شامل کلاسترهای فلزی و لیگاند‌های بزرگ آلی را دربر می‌گیرد. وقتی اولین ترکیب آلی - فلزی توسط "زایس" تهیه و فرمول بندی شد، در زمان خود به عنوان ترکیب عجیبی تلقی گردید، بطوریکه سازنده آن ترکیب بشدت مورد انتقاد دانشمندان و مخصوصاً "لی بیگ" که امروزه پدر شیمی آلی خوانده می‌شود قرار گرفت. لی بیگ وجود آن ترکیب را به عنوان یک ترکیب خیالی رد کرد. بعدها مطالعه ساختاری و تجزیه این ترکیب، فرمول بندی زایس را تصدیق کرد. این ترکیب که نمک زایس نامیده می‌شود، توسط او به صورت $K_2LiH(C_2H_4)_2PtCl_4$ فرمول بندی شده بود.

در آن زمان، شیمیدانان نمی‌توانستند بپذیرند که اتیلن که در شرایط عادی گازی شکل است، چگونه می‌تواند با پلاتین جامد، پیوند تشکیل دهد. مطالعات ساختاری نشان داد که اتیلن از طریق پیوند دو گانه خود با پلاتین، در تشکیل پیوند شرکت کرده است که امروزه این پیوند را به نام پیوند π می‌شناسیم که در اواسط قرن بیستم نظریه لازم برای توجیه این پیوند توسط ام. جی. اس. دوار و جات و دنکاسون پیشنهاد گردید.

اولین ترکیب آلی فلزی، در سال ۱۸۲۷ توسط یک داروساز دانمارکی به نام زایس بوسیله یک واکنش با اتانول با مخلوط $PtCl_2$ و $PtCl_4$ در مجاورت KCl تهیه شد. این تاریخ حدود چهار سال قبل از پیشنهاد جدول تناوبی عناصر توسط مندلیف بود. نخستین ترکیب آلی - فلزی که دارای پیوند مستقیم σ فلز - آلکیل است، به طور اتفاقی توسط "ای. فرانکلند" (کاشف هلیوم) در سال ۱۸۴۹ منتشر شد. در آن زمان فرانکلند در مورد اثبات وجود رادیکال‌های آلی بود و تصور می‌کرد که اگر ید را از اتیل یدید بوسیله فلز روی جدا کند، رادیکال اتیل