

مروری بر روش‌های تعیین درصد هیدروژن پارا در خلال فرایند مایع‌سازی

علی صابری مقدم^{۱*}، آرزو بشیری فر^۲

۱- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۲- کارشناس ارشد شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۲۹

پیام نگار: ali_saberimoghaddam@yahoo.com

چکیده

مولکول هیدروژن شامل دو حالت هیدروژن ارتو و هیدروژن پارا است که در هر دمایی با نسبت مشخصی با هم در حالت تعادل اند. به منظور جلوگیری از تبدیل کند و گرم‌سازی هیدروژن ارتو به پارا در مخازن ذخیره هیدروژن مایع، و ممانعت از تبخیر هیدروژن مایع، فرآیند تبدیل در بسترهای کاتالیستی صورت می‌گیرد. هیدروژن ارتو و پارا در خواص فیزیکی، از جمله رسانش گرمایی، فشار بخار، آنتالپی و نیز در طیف سنجی رامان و تشدید مغناطیس هسته و کروماتوگرافی گازی با هم تفاوت دارند. با بهره‌گیری از اختلاف در این خواص، می‌توان درصد هیدروژن پارا در هر مرحله از فرایند مایع‌سازی هیدروژن را تعیین کرد. با توجه به اهمیت تعیین میزان هیدروژن پارا در آزمونهای کنترل کیفیت هیدروژن مایع تولیدشده برای ذخیره‌سازی، در این مقاله انواع روش‌های اندازه‌گیری درصد هیدروژن پارا بر پایه اختلاف این خواص فیزیکی بیان شده است. بر اساس بررسی‌های انجام‌شده، روش رسانش گرمایی پرکاربردترین شیوه برای تعیین درصد هیدروژن پارا به‌شمار می‌آید.

کلیدواژه‌ها: هیدروژن ارتو، هیدروژن پارا، اسپین، رسانش گرمایی، آنتالپی، فشار بخار، طیف سنجی رامان، تشدید مغناطیسی هسته، کروماتوگرافی گازی

۱. مقدمه

میان کاربردی‌ترین روش، ذخیره‌سازی برای سوخت هیدروژن و اقتصادی‌ترین روش برای حمل و نقل هیدروژن، ذخیره و انتقال آن به شکل هیدروژن مایع در صنعت است [۲،۳]. با این حال، به دلیل نیاز به دمای بسیار پایین ذخیره‌سازی هیدروژن مایع (-253°C) بهره‌گیری از روش‌هایی که میزان هدر رفت این محصول را کاهش دهند، امری مهم و ضروری به‌شمار می‌آید. به طور کلی، منابعی را که موجب هدر رفت هیدروژن مایع ذخیره شده در مخازن نگهداری مخصوص آن می‌شوند، می‌توان به دو بخش کلی تقسیم کرد:

امروزه، هیدروژن به عنوان یک حامل انرژی مناسب و سوختی پاک و سازگار با محیط زیست در جهان مطرح شده است [۱]. هرچند هیدروژن نسبت به سایر سوختها، از بیشترین مقدار انرژی بر واحد جرم برخوردار است، اما چگالی آن بسیار کم است. در نتیجه، به‌ازای یک حجم مشخص، هیدروژن دارای مقدار کمتری انرژی در مقایسه با سایر سوخت‌هاست. به‌منظور افزایش چگالی انرژی هیدروژن، معمولاً آن‌را به صورت گاز فشرده یا مایع در می‌آورند که در این

* تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی

۲. هیدروژن ارتو و پارا

همه مولکول‌های دو اتمی با اسپین غیر صفر، دارای همپارهای هسته‌ای اند. هسته اتم هیدروژن دارای اسپین است، به این صورت که مولکول هیدروژن به دو حالت متفاوت هیدروژن ارتو و هیدروژن پارا یافت می‌شود [۲۶]. در سال ۱۹۲۷، هایسنبرگ^۱ و هوند^۲ نظریه وجود دو حالت، ارتو- پارا، را در هیدروژن پیشنهاد دادند [۲۷]. در سال ۱۹۲۹، بانهوفر^۳ و هارتک^۴، وجود این دو حالت مولکولی با استفاده از کاتالیست زغال چوب^۵، را عملاً اثبات کردند [۲۸-۳۰]. جهت اسپین هسته، ارتو یا پارا بودن مولکول را تعیین می‌کند [۳۱، ۳۲]. همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده، در مولکول هیدروژن پارا، جهت اسپین یک اتم نسبت به دیگری پاد موازی است؛ به بیان دیگر، یکی ساعتگرد و دیگری پادساعتگرد است [۳۳]، اما در مولکول هیدروژن ارتو، جهت اسپین‌ها در اتم‌ها موازی‌اند، یعنی هر دو ساعتگردند [۳۴-۳۶، ۱۲].



هیدروژن ارتو

هیدروژن پارا

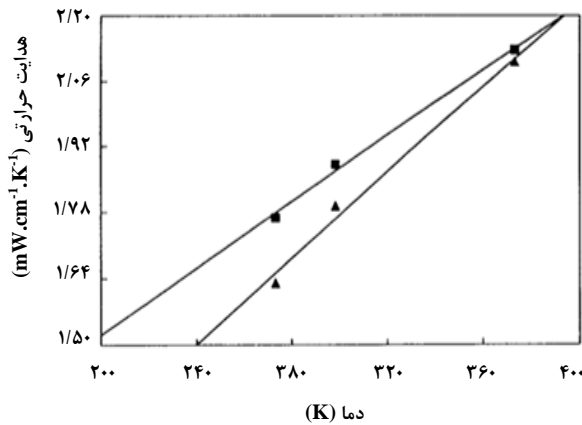
شکل ۱. آرایش مولکول هیدروژن در حالت‌های ارتو و پارا [۳۷].

ترکیب هیدروژن از لحاظ درصد ارتو و پارا به دما بستگی دارد. این وابستگی دمایی که در منحنی تغییرات بولتسمان^۶ در شکل (۲) مشاهده می‌کنید، بیانگر این نکته است که با کاهش دما درصد هیدروژن پارا بیشتر خواهد شد [۳۸، ۳۹]. همچنین، با توجه به این نمودار در دمای اتاق، این گاز حاوی ۷۵٪ ارتو و ۲۵٪ پارا است که به آن هیدروژن نرمال گفته می‌شود [۴۰، ۴۱]. با سرد کردن هیدروژن تا دمای ۲۱ کلوین تقریباً ۹۹/۹۹٪ هیدروژن پارا حاصل خواهد شد [۴۲].

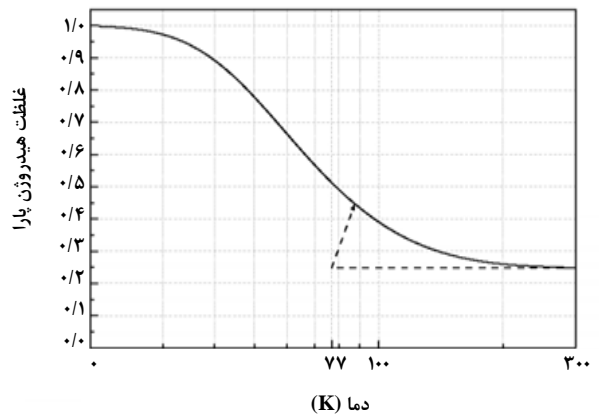
الف- گرمای ناشی از نشت گرما از محیط به مخزن: برای کاهش انتقال گرما از محیط به داخل مخازن نگهدارنده هیدروژن مایع و در نتیجه کاهش تبخیر آن، سیستم‌های عایق‌بندی پیچیده‌ای را به کار می‌گیرند.

ب- گرمای ناشی از تبدیل هیدروژن ارتو به پارا: به طور کلی، هیدروژن مولکولی شامل دو نوع ارتو و پاراست که در هر دمایی با نسبت مشخصی با هم در حالت تعادل‌اند [۴]. در حالت طبیعی، هیدروژن ارتو از طریق سرد شدن گرایش دارد به آهستگی و طی مدت زمانی طولانی به هیدروژن پارا تبدیل شود [۵-۸، ۶۷]. هیدروژن ارتو نسبت به هیدروژن پارا سطح انرژی بالاتری دارد و به همین دلیل هنگام تبدیل ارتو به پارا مقداری گرما آزاد خواهد شد [۹، ۲]. گرمای ناشی از تبدیل خود به خودی ارتو به پارا در حدود 0.338 kcal/mol است. این در حالی است که گرمای نهان تبخیر هیدروژن تقریباً برابر با 0.213 kcal/mol است [۱۰-۱۲]. بنابراین، این امر سبب تبخیر هیدروژن مایع ذخیره شده، و در نتیجه هدر رفت آن می‌شود. از این رو، برای ذخیره سازی هیدروژن مایع برای مدت زمان طولانی و به حداقل رساندن تبخیر، فرایند تبدیل هیدروژن ارتو به پارا امری ضروری و لازم است [۱۳-۱۸]. از این رو، بیشتر فرایندهای مایع‌سازی را چنان طراحی می‌کنند که بخشی از آن به تبدیل هیدروژن ارتو به پارا اختصاص داشته باشد [۱۹-۲۲]. از آنجا که فرایند تبدیل ارتو به پارا بسیار کند است، باید با بهره‌گیری از کاتالیست‌های مناسب، نظیر هیدروکسیدهای آهن (III)، نیکل، کروم، منگنز، سدیم اکسید و برخی دیگر فلزات پارا مغناطیسی، در طی فرایند، سرعت این تبدیل را افزایش داد [۲۳-۲۵]. پس، به منظور جهت اطلاع یافتن از میزان اثر بخشی کاتالیست به کار رفته و آگاهی از میزان عملکرد بستر کاتالیستی موجود در طی فرایند مایع سازی، باید با بهره‌گیری از روشی مناسب درصد هیدروژن پارا به دست آمده را تعیین کرد. به همین منظور، در این مقاله ضمن معرفی انواع روش‌های تعیین درصد هیدروژن پارا، به بحث و بررسی پیرامون هر یک از آن‌ها خواهیم پرداخت و با توجه به مزایا و معایب آن‌ها، بهترین روش آنالیز با توجه به شرایط و امکانات در دسترس پیشنهاد می‌شود.

1. Heisenburg
2. Hund
3. Bonhoeffer
4. Hartek
5. Charcoal
6. Boltzmann



شکل ۳. نمایش تغییرات رسانایی گرمایی بر حسب دما [۴۵].



شکل ۲. نمودار بولتسمان تغییرات درصد تعادلی هیدروژن پارا نسبت به دما [۴۳].

آشکارساز رسانایی گرمایی برای تعیین درصد هیدروژن ارتو و پارا در یک حمام نیتروژن مایع قرار می‌گیرند.

در سال ۱۹۵۲، گریلی دستگاهی را برای تعیین درصد هیدروژن پارا بر اساس روش رسانایی گرمایی ابداع و اختراع کرد [۴۶]. تجهیزات این دستگاه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، شامل، آمپرسنج، مدار الکتریکی حاوی پل وتسون^۲، و یک حمام نیتروژن مایع بود که در آن دو مخزن شامل هیدروژن نرمال و یا هیدروژن تحت تجزیه قرار داشت. قبل از ورود نمونه به داخل دستگاه، در دو مخزن هیدروژن مایع نرمال وجود داشت و به همین دلیل در پل وتسون تعادل الکتریکی برقرار می‌شد. پس از برقراری تعادل، یکی از مخازن تخلیه می‌شد و در آن هیدروژن مورد نظر برای تجزیه شارژ می‌شد. با انجام این عمل، به یکباره تعادل برقرار شده در پل وتسون به دلیل اختلاف رسانایی گرمایی، به هم خورده و آمپرسنجی که جریان خروجی از لوله‌ها را اندازه‌گیری می‌کرد، جریانی را ثبت می‌کرد. از روی نتایج به‌دست آمده به‌واسطه آمپرسنج و مقایسه آن با مقدار مرجع درصد هیدروژن پارا تعیین می‌شد.

در سال ۱۹۵۴، استیوارد و همکاران [۴۷] سلولی را برای تعیین درصد هیدروژن پارا طراحی کردند که طرح کلی آن را در شکل (۵) مشاهده می‌کنید. گاز تحت تجزیه درون سیلندر شیشه‌ای (A) قرار می‌گرفت که طول و قطر آن به ترتیب ۱۵ و ۳ سانتیمتر بود. درون این سیلندر یک سیم تنگستن به طول ۲/۶ سانتیمتر و قطر ۰/۰۰۱ میکرومتر قرار داشت. مجموعه سیم‌ها درون لوله شیشه‌ای (B)

۳. روش‌های تعیین درصد هیدروژن پارا

هیدروژن ارتو و پارا خواص فیزیکی متفاوتی دارند که به کمک این خواص می‌توان درصد هر یک از آن‌ها را تعیین کرد. رسانایی گرمایی، تغییر آنتالپی، فشار بخار، طیف سنجی رامان، تشدید مغناطیس هسته، و کروماتوگرافی گازی از جمله روش‌هایی به‌شمار می‌آیند که خواص هیدروژن ارتو و پارا در آن‌ها با یکدیگر اختلاف دارند. در ادامه، روش‌های تعیین درصد هیدروژن پارا بررسی خواهند شد.

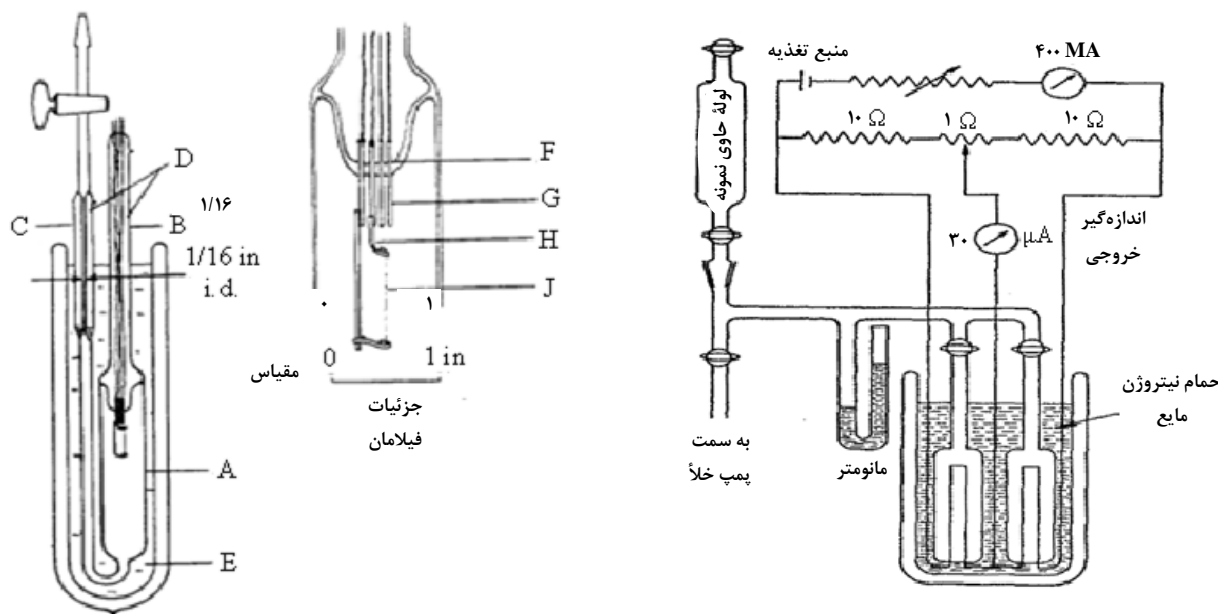
۱.۳ روش رسانایی گرمایی

هیدروژن پارا در محدوده دمایی ۶۰ تا ۳۰۰ کلین، رسانایی گرمایی بالاتری نسبت به هیدروژن پارا دارد [۴۴]. از این رو در برخی از دستگاه‌ها از این خاصیت برای تعیین درصد هیدروژن پارا بهره گرفته می‌شود. برای تعیین میزان اختلاف رسانایی گرمایی هیدروژن ارتو و پارا از آشکارساز رسانایی گرمایی TCD^۱ استفاده می‌شود. اساس کار این آشکار ساز تغییر رسانایی گرمایی گاز است که به‌واسطه مقاومت فلزی واقع در محفظه گرمایشی تعیین می‌شود.

شکل (۳) نمایانگر تغییرات رسانایی گرمایی هیدروژن ارتو و پارا بر حسب دماست و نشان می‌دهد که با کاهش دما اختلاف رسانایی گرمایی بین هیدروژن ارتو و پارا افزایش می‌یابد. در نتیجه، برای دریافت نتیجه بهتر و دقیق‌تر، بهره‌گیری از آشکار ساز در دماهای پایین مناسب‌تر است [۴۵]. به همین دلیل، اکثر دستگاه‌های

2. Wheatstone Bridge

1. Thermal Conductivity Detector



شکل ۴. دستگاه ساخته شده توسط گرلی در سال ۱۹۵۲ برای تعیین درصد هیدروژن ارتو و پارا [۴۶].

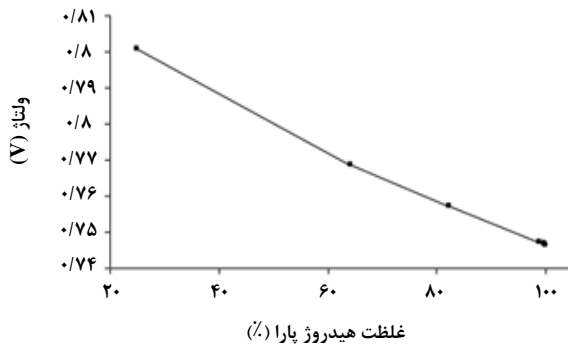
شکل ۵. سیل رسانایی گرمایی در سال ۱۹۵۴ [۴۷].

هیدروژن قابلیت جذب بر روی فلز پلاتین را دارد، بنابراین ممکن بود که در هنگام ثبت نتایج خطاهایی پیش آید و در نتیجه این روش نتوانست بهبود خاصی را در این روش ایجاد کند.

سیستم آنالیزور دیگری که بر اساس رسانایی گرمایی در سال ۱۹۹۴ طراحی و ساخته شد، از دو واکنشگاه کاتالیستی شماره ۱ و ۲ برای تبدیل هیدروژن ارتو به پارا تشکیل شده بود که در حمامی از نیتروژن مایع و یا سیالات سرمازایی^۱ دیگر قرار گرفته بودند [۴۵]. در این روش، ابتدا هیدروژن نرمال از یک سوی آشکارساز، و نمونه تحت آزمون از سوی دیگر آشکارساز عبور داده و سپس تغییر ولتاژ ثبت می‌شد. با بهره‌گیری از ولتاژ برقرار شده، و به کمک یک منحنی درجه‌بندی، درصد پارا تعیین می‌شد. برای مدرج کردن در این روش، یک نمونه هیدروژن نرمال از بستر کاتالیستی پر شده با نیکل سیلیکا عبور داده می‌شد. برای اطمینان از کار، این بستر را با ۱۰ برابر بیشتر از کاتالیست مورد نیاز برای به دست آوردن ۵۰ درصد هیدروژن پارا پر می‌کردند. با عبور هیدروژن نرمال از این بستر در دمای ۷۷ درجه کلوین، تقریباً ۵۰ درصد هیدروژن پارا به دست می‌آمد. ولتاژ ثبت شده برای مقدار ۵۰ درصد پارا در این دستگاه معادل ۲/۴۸ میلی ولت بود. بنابراین، با فرض خطی بودن تغییرات ولتاژ نسبت به افزایش درصد هیدروژن پارا، می‌شد نتیجه گرفت که

قرار داده شده بود، که به منظور حذف نوسانات مقاومت تعبیه شده بود. مخزن (C) نیز که در مسیر ورود نمونه قرار داشت، به خاطر جلوگیری از نوسانهای فشار گاز ورودی، بر اثر تغییرات در سطح نیتروژن مایع مورد استفاده قرار می‌گرفت. سیم‌های خروجی از این سیل برای تکمیل مدار، به یک منبع تغذیه متصل می‌شدند که قادر بود جریان ثابت ۱۶۵ میلی آمپر را در سیم مقاومتی داخل سیل برقرار کند. در این سیل، پس از برقرار شدن جریان ثابت در مدار، میزان تغییرات ولتاژ اندازه‌گیری و با مقایسه با منحنی مدرج‌سازی درصد هیدروژن پارا تعیین می‌شد [۴۷]. شیشه‌ای بودن سیل دستگاه ساخته شده توسط استیوارد از چند منظر دارای عیب و ایراد بود. اولاً، از آنجا که رسانایی گرمایی شیشه پایین است، ممکن بود در ثبت نتایج خطا پیش آید. ثانیاً، در صورتی که هر یک از اجزای مدار که در داخل یاخته قرار گرفته بودند، دچار مشکل یا قطعی می‌شدند، امکان دسترسی به آنها وجود نداشت.

در سال ۱۹۸۶، آنالیزور دیگری بر اساس روش رسانایی گرمایی برای تعیین هیدروژن پارا توسط بردشو و نوریس ساخته شد [۴۸]. تنها تفاوت عمده این دستگاه با روش قبلی در بهره‌گیری از یک سیم پلاتینی به طول ۰/۲ متر و قطر ۰/۰۲ میلی متر به جای سیم تنگستن، آشکارساز دستگاه به شمار می‌آید. با این حال، از آنجا که



شکل ۷. تغییرات ولتاژ بر حسب غلظت هیدروژن پارا [۲۷].

با توجه به روند توسعه یاخته‌های رسانایی گرمایی برای تعیین درصد هیدروژن پارا، می‌توان به دو نکته مهم مرتبط با آخرین فناوری به کار رفته در ساخت این آنالیزورها اشاره کرد: الف. استفاده از سیم تنگستن به جای سیم پلاتین در ساخت مدار یاخته به منظور جلوگیری از جذب هیدروژن روی سطح سیم؛ ب. ساخت یاخته دستگاه آنالیزور از جنس فولاد ضد زنگ به جای شیشه ناشی از افزایش استحکام ساختار دستگاه و کاهش زمان پایدار شدن سیستم به علت بالاتر بودن رسانندگی گرمایی فولاد ضد زنگ نسبت به شیشه.

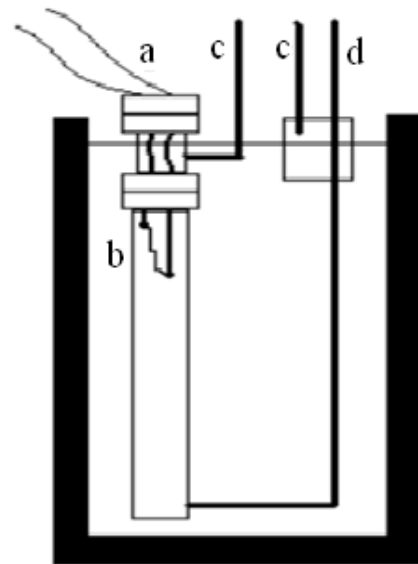
۲.۳ روش کروماتوگرافی گازی

روش کروماتوگرافی بر اساس پراکندگی انتخابی اجزای مختلف نمونه بین دو فاز پایه گذاری شده است. چون اجزای نمونه با سرعت‌های مختلفی، از میان ستون عبور می‌کنند، به همین دلیل قله‌های مربوط به هر جزء در ثبات، در زمان‌های مختلف پدیدار می‌شوند. کروماتوگرافی گازی یکی از روش‌هایی است که توسط آن می‌توان درصد هیدروژن پارا و ارتو را در هر مرحله فرآیند مایع سازی تعیین کرد. در سال ۱۹۳۳، تایلور برای اولین بار ایزوتوپ‌های هیدروژن را از هم جدا کرد [۴۹]. برای تعیین درصد هیدروژن پارا از طریق روش کروماتوگرافی از ستون‌های پر شده با آلومینا و غربال مولکولی^۱ ۱۳x [۴۹]، آشکار ساز رسانایی گرمایی [۵۰، ۵۱] و گاز حامل هلیوم استفاده می‌شود [۵۲]. برای این که جداسازی هیدروژن ارتو از پارا انجام شود، ستون باید در حمام دما پایین قرار گیرد که معمولاً از نیتروژن مایع استفاده می‌شود. در شکل (۸) یک نمونه از

1. Molecular Sieve

به ازای افزایش هر یک درصد هیدروژن پارا ولتاژی معادل ۰/۰۹۹ میلی ولت در این دستگاه به دست می‌آید.

در سال ۲۰۱۰، لاورن مور [۲۷] برای تعیین درصد هیدروژن پارا با بهره‌گیری از خاصیت رسانایی گرمایی سیستم نمایش داده شده در شکل (۶) را از جنس فولاد ضد زنگ ساخت و به کار برد. مطابق این شکل، نمونه تحت تجزیه و تحلیل از طریق خط (d) وارد یک سلول می‌شد که در ظرفی حاوی نیتروژن مایع غوطه‌ور بود. یاخته مورد نظر به منظور اطمینان از عدم حضور گاز دیگر در یاخته، توسط خط (c) کاملاً خلأ می‌شد. در این سیستم نیز برای تعیین تغییرات ولتاژ به منظور تعیین درصد هیدروژن پارا، از یک سیم تنگستن (b) استفاده شده بود. سیم تنگستنی توسط دو سیم مسی (a) به یک منبع تغذیه با هدف تأمین جریان مورد نیاز برای گرم کردن، متصل شده بود.



شکل ۶. یاخته مورد نیاز برای تعیین درصد هیدروژن پارا [۲۷].

در شکل (۷) منحنی تغییرات غلظت هیدروژن پارا نسبت به ولتاژ را که با این دستگاه اندازه‌گیری شده، مشاهده می‌کنید. در این روش هیدروژن خروجی از بستر کاتالیستی با درصد مجهولی از حجم هیدروژن ارتو و پارا وارد یاخته می‌شود و با توجه به اختلاف رسانایی گرمایی بین این دو، مقاومت سیم تنگستن تغییر می‌کند و ولتاژ آن ثبت می‌شود. از روی ولتاژ به دست آمده و مقایسه آن با نمودار درجه‌بندی شکل (۷) درصد هیدروژن پارا تعیین می‌شود [۲۷].

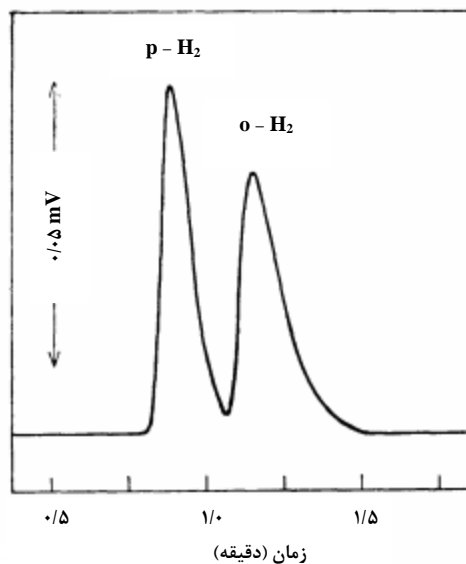
درصد مجهول، از یک بستر کاتالیستی آدیباتیک عبور داده می‌شود. دما و فشار هیدروژن قبل از ورود به بستر و بعد از خروج از آن اندازه‌گیری می‌شود. غلظت هیدروژن پارا ($X_{2,para}$) و هیدروژن ارتو ($X_{2,ortho}$) به واسطه دمای خروجی از بستر و نمودار توزیع بولتسمان (شکل ۲) تعیین می‌شود. آنتالپی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$h_2 = X_{2,ortho} \cdot h_{2,ortho} + X_{2,para} \cdot h_{2,para} \quad (1)$$

در این رابطه $h_{2,ortho}$ آنتالپی هیدروژن ارتو و $h_{2,para}$ آنتالپی هیدروژن پارا در هنگام خروج از بستر کاتالیستی است. بنابر قانون اول ترمودینامیک، تغییر آنتالپی گاز هیدروژن در طی تبدیل در این بستر باید صفر باشد. بنابراین، آنتالپی h_1 در ورودی (که به صورت رابطه‌ای مشابه با رابطه (۱) نوشته می‌شود) برابر آنتالپی h_2 در خروجی است ($h_1 = h_2$) و در نتیجه، درصد هیدروژن پارای مجهول (X_2) به دست می‌آید. در سال ۱۹۹۶، وانر با استفاده از این روش توانست درصد هیدروژن پارای خروجی از بستر کاتالیستی را تعیین کند [۵۵]. وسایل اندازه‌گیری که وی در این روش به کار برده بود، تنها شامل دو ترموکوپل در ورودی و خروجی راکتور کاتالیستی و نیز یک فشار سنج برای تعیین فشار گاز ورودی به این بستر بود.

در سال‌های ۲۰۱۰ و ۲۰۱۲، اسلر و هابسترز از این روش بهره بردند که اساس آن، تغییر حالت آنتالپی ثابت است [۵۶]. در شکل (۹)، دو مخزن نیتروژن مایع، مبدل‌های گرمایی، مخزن خلأ، یاخته کاتالیستی آدیباتیک، شیرها، لوله‌های جانبی و سایر اجزاء را مشاهده می‌کنید که برای اندازه‌گیری درصد پارا توسط این دو محقق مورد استفاده قرار گرفتند. در این روش، جریان گاز هیدروژن وارد مبدل‌های حرارتی و دمای آن توسط نیتروژن مایع پایین آورده می‌شود، به نحوی که حداکثر اختلاف دمای آن با گاز خروجی در حدود ۰/۱ کلوین بود. سپس، گاز با دمای ۷۷ کلوین از درون یاخته تبدیل عبور می‌کند که در مخزن خلأ تعبیه شده است. قبل از ورود گاز به یاخته کاتالیستی، که حاوی کاتالیست هیدروکسید آهن است، دمای آن اندازه‌گیری شد تا اطمینان حاصل شود که دمای آن با دمای نیتروژن مایع یکسان است. بعد از خروج از یاخته آدیباتیک (بی‌دررو)، دما توسط یک حسگر PT-100 اندازه‌گیری و طبق

کروماتوگراف هیدروژن ارتو و پارا را مشاهده می‌کنید که گاز حامل آن هلیوم، ستون آن آلومینا درون نیتروژن مایع، و آشکارساز آن از نوع رسانایی گرمایی است [۵۳]. مطابق شکل (۸)، ابتدا هیدروژن پارا و سپس هیدروژن ارتو از ستون خارج می‌شوند. در صورت در دسترس بودن دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به ستون و آشکارساز مناسب، می‌توان گفت که استفاده از این روش برای تعیین درصد هیدروژن پارا امکان پذیر است.



شکل ۸. کروماتوگرام هیدروژن ارتو و پارا [۵۳].

۳.۲ روش فشار بخار

روش دیگر برای تعیین درصد هیدروژن ارتو و پارا، بهره‌گیری از اختلاف در فشار بخار بین این دو نوع مولکول است. در سال ۲۰۰۶، لیدزینسکی از این خاصیت برای تعیین درصد هیدروژن پارا استفاده کرد؛ به این شیوه که گاز هیدروژن را از یک واکنشگاه حاوی کاتالیزور عبور داد و پس از تبدیل هیدروژن ارتو به پارا، با ثابت نگه داشتن دما، فشار بخار هیدروژن مایع تولید شده را اندازه‌گیری و با مقایسه نتایج به دست آمده با مراجع، درصد پارا را تعیین کرد [۵۴].

۴.۲ روش آنتالپی

روش دیگر برای تعیین درصد هیدروژن ارتو و پارا، بهره‌گیری از اختلاف آنتالپی آنهاست. در این روش یک نمونه از هیدروژن پارا با

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} = 86.2K \quad (4)$$

در این رابطه، h ثابت پلانک، k_B ثابت بولتسمان، و I گشتاور لختی مولکول هیدروژن است. با کمک معادلات (۲) و (۳)، غلظت هیدروژن پارای ورودی به بستر از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$C_{p,in} = \frac{h_{o,in} - h_{p,out}}{h_{o,in} - h_{p,in}} - \frac{h_{o,out} - h_{p,out}}{(h_{o,in} - h_{p,in})(X_{out} + 1)} \quad (5)$$

غلظت هیدروژن پارا بعد از خروج از یاخته کاتالیستی نیز از رابطه (۶) به دست می‌آید:

$$C_{p,out} = \frac{c_{o,in}h_{o,in} + c_{p,in}h_{p,in} - h_{o,out}}{h_{p,out} - h_{o,out}} \quad (6)$$

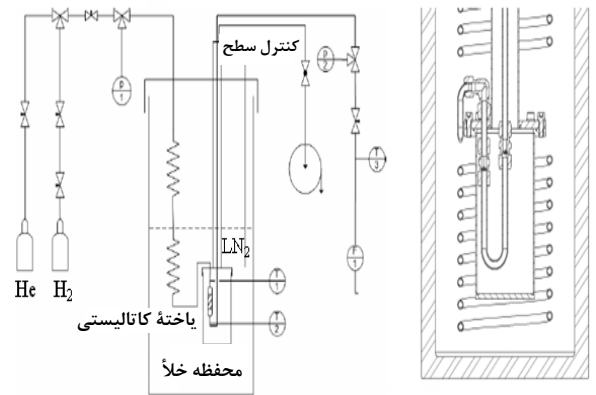
در این رابطه، $c_{p,out}$ غلظت پارا در خروج از بستر کاتالیستی، $c_{p,in}$ غلظت پارا در ورود به بستر، $c_{o,in}$ غلظت ارتو در ورود به بستر و $h_{o,out}$ ، $h_{p,in}$ و $h_{p,out}$ به ترتیب، آنتالپی ارتوی ورودی به بستر، آنتالپی ارتوی خروجی از بستر، آنتالپی پارا در ورود به بستر و آنتالپی پارا در خروج از بستر هستند [۴۳، ۵۶].

با این که بهره‌گیری از این روش به منظور تعیین درصد هیدروژن ارتو و پارا به ابزار و دستگاه‌های ویژه‌ای نیاز ندارد، ولی از این منظر که از برخی روابط و نمودارهای نیمه تجربی (نمودار بولتسمان) به منظور تعیین مقدار درصد هیدروژن پارا استفاده می‌کند، دارای عیب و ایراد است.

۳.۵ روش طیف سنجی چرخشی رامان

یکی از روشها برای تعیین درصد ارتو و پارا، بهره‌گیری از طیف سنجی رامان^۱ است. چاندراشکارا ونکاتارامان (۱۸۸۸-۱۹۷۰) کاشف اثر رامان بود [۵۷]. برهمکنش نور با ماده در ناحیه IR (فروسرخ) می‌تواند به دو صورت جذب یا پراکندگی انجام شود. این دو اثر اساس شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات، به دو روش اسپکتروسکوپی جذبی فروسرخ و پراکندگی رامان را تشکیل می‌دهند. انواع پراکندگی‌ها به دو دسته کشسان و ناکشسان تقسیم می‌شوند. در پراکندگی کشسان بسامد تابش پراکنده شده با بسامد

روابطی که اسلر و هابسترودر سال ۲۰۱۲ ارائه دادند، غلظت هیدروژن پارا به دست آمد [۵۶].



شکل ۹. راکتور تبدیل هیدروژن ارتو به پارا، ساخته شده توسط اسلر و هابسترودر و تعیین درصد آن به روش آنتالپی [۴۳].

همان‌طور که گفته شد، با توجه به قانون اول ترمودینامیک، تغییر آنتالپی در طی تبدیل باید صفر باشد. بنابراین، آنتالپی ورودی (h_1) باید برابر آنتالپی خروجی (h_2) باشد ($h_1 = h_2$). آنتالپی کل مخلوط گاز هیدروژن، از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$h = c_o \cdot h_o + c_p \cdot h_p \quad (2)$$

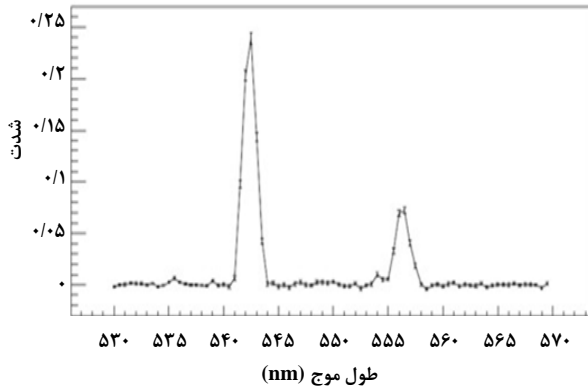
در این رابطه، c_o غلظت هیدروژن ارتو، c_p غلظت هیدروژن پارا، h_o آنتالپی ویژه ارتو و h_p آنتالپی ویژه پاراست.

برای تعیین نسبت هیدروژن پارا به ارتو (X) از رابطه زیر استفاده می‌شود. در این رابطه B ثابت چرخش (اسپین) مولکول هیدروژن است.

$$X = \frac{C_p}{C_o} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1 + 5 \cdot e^{-\frac{6B}{T}}}{3 \cdot e^{-\frac{2B}{T}} + 7 \cdot e^{-\frac{12B}{T}}} \quad (3)$$

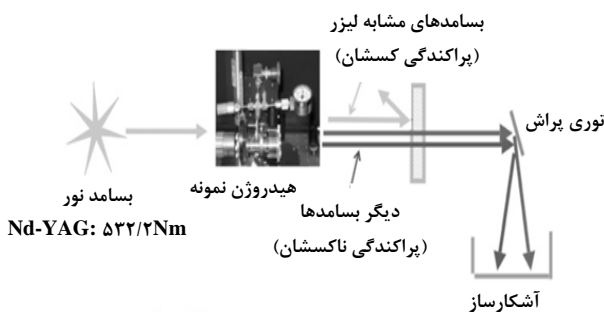
غلظت هیدروژن ارتو و پارا به دما وابسته است، و از نمودار توزیع بولتسمان پیروی می‌کند. ثابت چرخش از معادله (۴) محاسبه می‌شود:

1. Rotational Raman Spectroscopy
2. Chandrasekhra Venkata Raman



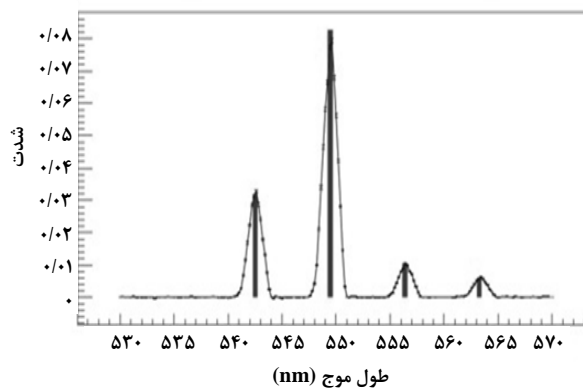
شکل ۱۱. طیف سنجی رامان برای هیدروژن پارا [۵۸].

یک یاخته رامان قرار داده، سپس یک نور لیزر ND-YAG (۵۳۲/۲)، به هیدروژن تابانده می‌شود [۳۷]. نور بر اثر برخورد با هیدروژن، پراکنده می‌شود. نوری که از یاخته خارج می‌شود، بسامدی مشابه لیزر دارد. یک فیلتر (پالایه) در مقابل نور خروجی قرار داده شده که تنها اجازه عبور نورهای با بسامدی غیر از بسامد لیزر را می‌دهد. بخش بسیار کوچکی از نور لیزر، توسط مولکول‌های هیدروژن پراکنده می‌شود و یک قسمت فوق‌العاده کوچک از فوتون‌های پراکنده شده، بخشی از انرژی خود را به مولکول‌های هیدروژن می‌دهند. بنابراین، مولکول‌های هیدروژن با انرژی کمی پراکنده می‌گردند و به سمت طول موج‌های بلندتر جا بجا می‌شوند. مقدار نورهای پراکنده شده ناشی از اثر رامان، مستقیماً با تعداد مولکول‌های موجود در هر حالت انرژی چرخشی متناسب است. هر تراز انرژی، طول موج رامان متفاوتی را به دست می‌دهد. در نتیجه، می‌توان درصد ارتو و پارا را تعیین کرد [۵۹].



شکل ۱۲. اندازه‌گیری درصد ارتو و پارا به کمک طیف سنجی رامان [۵۹].

تابش ورودی برابر است؛ اما در پراکنده‌گی ناکسشان، بسامد تابش پراکنده شده با بسامد تابش ورودی برابر نیست که اساس طیف سنجی رامان بر همین اصل استوار است. پراکنده‌گی رامان از طریق انتقالات چرخشی و ارتعاشی در مولکول‌ها رخ می‌دهد. مولکول‌هایی برخوردار از مرکز تقارن، و دارای انتقالات چرخشی و ارتعاشی، مانند N_2 , O_2 , H_2 . در طیف سنجی فرسرخشی نافعال، ولی در طیف سنجی رامان فعال‌اند. در سال ۲۰۰۶، دنیس بینگ^۱ از این روش برای تعیین درصد هیدروژن پارا بهره گرفت. دستگاه رامانی که برای این کار به کار گرفته شد، دارای آشکار ساز نوع تکثیرکننده فوتونی^۲ بود که در ناحیه ۵۳۰ تا ۵۷۰ نانومتر تنظیم شد. در شکل‌های (۱۰) و (۱۱) طیف سنجی رامان را به ترتیب برای هیدروژن نرمال و هیدروژن پارا مشاهده می‌کنید. در شکل (۱۰) طیف هیدروژن پارا در طول موج ۵۴۰ تا ۵۴۵ نانومتر ظاهر شده و طیف هیدروژن ارتو در محدوده طول موج ۵۴۷ تا ۵۵۲ است، اما در شکل (۱۱) طیف هیدروژن ارتو در محدوده گفته شده حذف می‌شود، و طیف هیدروژن پارا با ارتفاع بیشتری وجود دارد. هیدروژن پارا به دلیل تقارن، دارای عدد کوانتومی چرخشی زوج، ولی عدد کوانتومی هیدروژن ارتو فرد است، و در نتیجه بر این اساس می‌توان درصد پارا را در رامان تعیین کرد. دستگاه رامان می‌تواند به صورت مستقیم به فرایند مایع‌سازی هیدروژن متصل شود و درصد هیدروژن پارا را تعیین کند [۵۸].



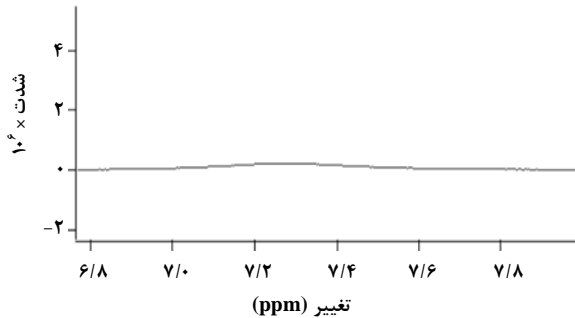
شکل ۱۰. طیف سنجی رامان برای هیدروژن نرمال [۵۸].

در شکل (۱۲) نمودار از دستگاه رامان برای اندازه‌گیری درصد پارا هیدروژن را مشاهده می‌کنید. در این روش، نمونه هیدروژن در

1. Dennis Bing
2. Photomultiplier

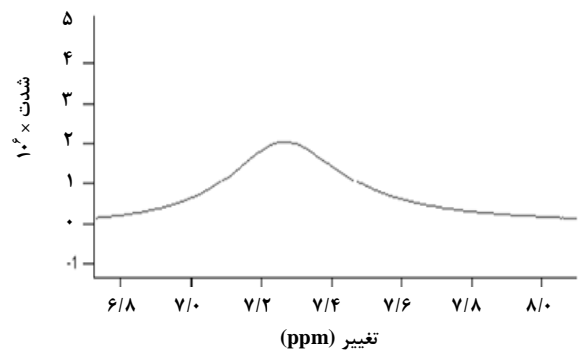
۳.۶ روش تشدید مغناطیس هسته

همان‌طور که اشاره شد، برخی هسته‌ها از جمله هیدروژن دارای خاصیت اسپینی‌اند. در طیف‌نسجی تشدید مغناطیس هسته^۱ (NMR)، انتقال از طریق بسامد رادیویی صورت می‌گیرد، که سبب قرار گرفتن دو حالت هیدروژن بین ترازهای متفاوت انرژی است و با انتقال بین دو حالت طیف‌های NMR ایجاد می‌شوند [۳۱]. برای تعیین درصد، ابتدا هیدروژن نرمال و سپس هیدروژن پارا با دستگاه NMR اندازه‌گیری می‌شوند. با بهره‌گیری از نتایج به‌دست آمده برای هیدروژن پارا و مقایسه آن‌ها با هیدروژن نرمال درصد آن محاسبه می‌شود. در شکل‌های (۱۳) و (۱۴) نمودارهای حاصل از طیف سنجی NMR هیدروژن نرمال و پارا را مشاهده می‌کنید. منحنی تغییرات هیدروژن نرمال در شکل (۱۳)، ۷۵ درصد ارتو و ۲۵ درصد پارا را نشان می‌دهند و منحنی شکل (۱۴)، حدوداً ۱۰ درصد ارتو را نشان می‌دهد، یا به بیان دیگر، نمونه دارای حدود ۹۰ درصد هیدروژن پاراست [۲۷]. با بهره‌گیری از این روش نمی‌توان مقادیر بیش از ۹۰ درصد پارا را تعیین کرد، و از این رو این راهکار برای تعیین هیدروژن پارا با خلوص ۹۹/۹۹٪ روشی آرمانی نیست.



شکل ۱۴. طیف سنجی هیدروژن پارا توسط NMR (۱۰٪ ارتو) [۲۷].

روش‌های مختلفی بهره گرفته می‌شود که این روش‌ها بر اساس اختلاف در برخی خواص هیدروژن ارتو و پارا استوار است. بر اساس آنچه شرح داده شد، پر کاربردترین شیوه برای تعیین درصد هیدروژن پارا، بهره‌گیری از روش رسانایی گرمایی است، که بر مبنای اختلاف در میزان رسانندگی گرمایی هیدروژن ارتو و پارا استوار است. این روش که از حدود ۸۰ سال پیش تاکنون همواره مورد توجه بوده است، علاوه بر دارا بودن مزایایی چون سادگی کار و دقت در اندازه‌گیری، از این نظر که نیازمند امکانات ویژه‌ای برای بهره‌برداری نیست، می‌تواند به‌منظور اندازه‌گیری میزان درصد هیدروژن پارا در یک واحد مایع‌سازی هیدروژن بومی مورد استفاده قرار گیرد. یکی دیگر از دستگاه‌های آنالیزی که برای تعیین درصد هیدروژن پارا بکار می‌رود، دستگاه GC است که این دستگاه نیز از آشکار ساز رسانایی گرمایی برای تعیین درصد هیدروژن پارا بهره می‌برد. در صورت در دسترس بودن یک دستگاه GC که مجهز به ستون خاصی برای جداسازی هیدروژن ارتو و پارا باشد، و نیز امکان تهیه نمونه‌های استاندارد به‌منظور ترسیم منحنی درجه‌بندی، استفاده از این روش برای تعیین درصد هیدروژن پارا بسیار کارآمد خواهد بود. روش دیگر، تعیین درصد هیدروژن پارا، استفاده از خاصیت اختلاف در میزان فشار بخار هیدروژن مایع نرمال و هیدروژن مایع پاراست. ایراد این روش آنجاست که اولاً تنها در مورد هیدروژن مایع می‌توان آنالیز را صورت داد و برای هیدروژن‌های خروجی از بسترهای کاتالیستی میانی (پیش از تبدیل به هیدروژن مایع) نمی‌توان درصد هیدروژن پارا را تعیین کرد؛ و ثانیاً، از آنجا که نتایج باید با داده‌های تجربی ارائه شده در مراجع مقایسه شوند، ممکن است خطایی در ارائه نتایج پیش آید. یکی دیگر از روش‌های



شکل ۱۳. طیف سنجی هیدروژن نرمال توسط NMR (۷۵٪ ارتو) [۲۷].

۴. نتیجه‌گیری کلی

به‌منظور ذخیره‌سازی طولانی مدت هیدروژن مایع، باید آن را در طی فرآیند مایع‌سازی به کمک یک کاتالیست مناسب، نظیر آهن هیدروکسید، به هیدروژن پارا تبدیل کرد. به‌منظور تعیین میزان هیدروژن تبدیل‌شده خروجی از بسترهای کاتالیستی، از

1. Nuclear Magnetic Resonance

- the ortho-para conversion of hydrogen"; Cryogenics (1962).
- [12] Tzimas, E., Filiou, C., Peteves, S. D., Veyret, J. B., "Hydrogen storage: State- of- the- art and future perspective"; European Commission, EUR 20995 EN (2003).
- [13] Valenti, G., Macchi E., "Proposal of an innovative, high-efficiency, large-scale hydrogen liquefier" international journal of hydrogen energy 33 (2008).
- [14] Hydrogen delivery technology roadmap; available in: http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/program/delivery_tech_team_roadmap.pdf.
- [15] Sargolzaei, J., "Design of cryogenic system for liquefaction of hydrogen"; The 6th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (2009).
- [16] Pritchard, D. K., Rattigan, W., "Hazards of liquid hydrogen" Prepared Health and Safety Executive (2010).
- [17] Verstraete, D., Hendrik, P., Pilidis, P., Ramsden, K., "Hydrogen fuel tanks for subsonic transport aircraft " ;International journal of hydrogen energy, vol. 35, pp. 11085-11098 (2010).
- [18] Flynn, T. M., "Cryogenic Engineering"; second edition; Marcel Dekker, New York (2005).
- [19] Schwartz, J., "Advanced hydrogen liquefaction process"; Praxair, DOE Annual Merit Review Meeting (2011).
- [20] Krasae-in, S., Stang, J. h., Neksa, P., "Development of large-scale hydrogen liquefaction processes from 1898 to 2009"; International journal of hydrogen energy, vol. 35, pp. 4524-4533 (2010).
- [21] Newton, C. L., "process for liquefaction and conversion of hydrogen"; United states patent, patent No.: 3,380,809 (1968).
- [22] Fradkov, A. B., Troitskii, V. F., "Liquefier with two-stage conversion to obtain 98 per cent para hydrogen"; Cryogenics; (1965).
- [23] Keith, C. D., Haley, A. J., "Catalytic process for ortho-para hydrogen conversion" United States patent, patent number: 3,383,176 (1968).
- [24] Barbaro, P., Bianchini, C., "Catalysis for Sustainable Energy Production" WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).
- [25] Weitzel, D. H., Loebenstein, W. V., Draper J. W., Park, O. E., "Ortho-Para catalysis in liquid-hydrogen production"; Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 60, No. 3 (1958).
- [26] Baade, W. F., Parekh, U. N., Raman V. S., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 13, Hydrogen" John Wiley & Sons, Inc.
- [27] Moore, L. E., "Production, Crystallization, and Raman Shifting with para-Hydrogen"; Thesis for the Degree of Bachelor of Science; College of Liberal Arts and Sciences, University of Illinois, Urbana-Champaign, Illinois (2010).
- [28] Inoue, D., Nagao, T., Koide, H., "Apparatus and method for supplying hydrogen gas and quartz glass manufacturing apparatus"; United states patent, patent number: 2010/0209859 (2010).
- [29] Bonadio, L., Brunswick, E., "Fuels – Hydrogen Storage | Liquid"; Elsevier B.V. (2009).
- [30] Sherif, S. A., Veziroglu, T. N., "liquid hydrogen: potential, problems, and a proposed research program"; International journal of hydrogen Energy, Vol. 22. No. 7 (1997).

تعیین درصد هیدروژن پارا، استفاده از روش آنتالپی است. با این که این روش در عمل نیاز به تجهیزات خاصی برای اندازه گیری ندارد و تنها می توان با اندازه گیری دما و فشار ورودی و خروجی واکنشگاه، میزان درصد هیدروژن پارا را تعیین کرد، اما به دلیل بکارگیری برخی روابط نظری و تجربی برای تعیین میزان درصد هیدروژن پارا با استفاده از این روش نمی توان نتایج دقیقی را گزارش داد. طیفسنجی رامان، روش مناسب دیگری برای تعیین درصد هیدروژن پارا است که در صورت در دسترس بودن دستگاه رامان و آشکار ساز مناسب برای این کار، می توان از آن بهره برد. از روش طیفسنجی NMR نیز می توان برای تعیین درصد نمونه های حاوی تا ۹۰ درصد هیدروژن پارا، استفاده کرد. در نهایت، می توان گفت که روش مناسب برای تعیین درصد هیدروژن پارا بر مبنای پارامترهایی چون امکانات در دسترس و توانمندی های موجود و نیز میزان دقت قابل قبول برای کاربر انتخاب می شود.

مراجع

- [1] Rand, D. A. J., Dell, R. M., "Hydrogen Energy Challenges and Prospects"; Royal Society of Chemistry Publishing (2008).
- [2] Notardonato, W. T., "Analysis and testing of an integrated refrigeration and storage system for liquid hydrogen zero boil-off, liquefaction, and densification"; Ph.D. Thesis, University of Florida (2006).
- [3] Staats, W. L., "Analysis of a Supercritical Hydrogen Liquefaction Cycle"; Master of Science Thesis; Massachusetts Institute of Technology (2008).
- [4] Sham, R., Jindal, T. K., Pabla, B. S., "Cryogenic processes – a review"; International Journal of Engineering Science and Technology, Vol. 3, No. 1 (2011).
- [5] Schwartz, J. M., Barrett, P. A., Neu, B. T., "Hydrogen liquefaction method and liquefier" United states patent, patent no.: 8,042,357 B2 (2011).
- [6] Allam, R. J., James, P. S., "Process and apparatus for liquefying hydrogen" United states patent, patent number.: 7,559,213 B2 (2009).
- [7] Weisend, J. G., "Handbook of cryogenic engineering"; 1st edition, Taylor & Francis, Hamburg, Germany (1998).
- [8] Haussinger, P., Lohmuller, R., Watson, A. M., "Hydrogen"; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2007).
- [9] Nast, T. C., "Investigation of a para-ortho hydrogen reactor for application to spacecraft sensor cooling" ; Applied Materials and Technology Laboratory, Lockheed Missiles & Space Company, Inc. (1983).
- [10] Bracha, M., "Method and Device for Liquefying Hydrogen" United States patent, patent number 7,040,119 B2 (2006).
- [11] Buyanov, R. A., Zel'dovich, A. G., Pilipenko, Y. K., "A liquefier for producing para-hydrogen and catalysts for

- [۳۱] اسلامپور، رضا، حسن‌پور، مسعود "مبانی طیف سنجی مولکولی"؛ چاپ دهم؛ انتشارات استان قدس رضوی (۱۳۹۱).
- [۳۲] اشعری، رحیم، پرچم آزاد، ایرج "طیف سنجی مولکولی بینایی"؛ انتشارات دانشگاه تهران (۱۳۵۸).
- [33] Kutz, M., "Mechanical Engineers' Handbook: Energy and Power, Volume 4", Third Edition; John Wiley & Sons, New York (2006).
- [34] Crowley, J. E., "Design, Modeling, and Simulation of a Hydrogen-Induced Air Liquefaction System Applicable to Space Access Vehicles"; School of Aerospace Engineering Space Systems Lab Georgia Institute of Technology Atlanta (2004).
- [35] Williamson, K. D.; "Liquid Cryogenics, Volume I, Theory and Equipment"; 1st edition, CRC Press (1983).
- [36] Randall, F. B., "Cryogenic System"; Second Edition, Oxford University Press, oxford (1985).
- [37] Smith, E. M., "A possible method of improving energy efficient para-lh₂ production"; international journal Hydrogen Energy, Vol. 9, No. 11, pp. 913-919 (1984).
- [38] Union Carbide Corporation; "Survey study of the efficiency and economics of hydrogen liquefaction"; national technical information service (1975).
- [39] Haselden, G. G.; "Cryogenic Fundamentals"; 1st edition, Academic Press, London (1971).
- [40] Timmerhaus, K. D., Reed, R. P., "cryogenic engineering" Springer (2007).
- [41] Gregory, F. D., "Safety standard for hydrogen and hydrogen systems", NASA (2005).
- [42] Mukhopadhyay, M., "Fundamentals of cryogenic engineering"; 1st edition, PHI learning, New Delhi (2010).
- [43] Essler, J., Haberstroh, C., "Construction of a Para-Ortho Hydrogen Test Cryostat"; Technische Universitat Dresden, AIP Conference Proceedings (2010).
- [44] Weitzel, D. H., White, L. E., "Continuous Analysis of Ortho Parahydrogen Mixtures"; review of scientific instruments, vol 26, No.3 (1955).
- [45] Brooks, C. J., Wang, W., Eyman, D. P., "Supported Transition Metal Catalysts for Para- to Orthohydrogen Conversion" University of Iowa, Department of Chemistry; NASA grant final report (1994).
- [46] Grilly, E. R., "A Simple Thermal Conductivity Analyzer for Ortho-Para Hydrogen"; review of scientific instruments (1952).
- [47] Stewart, A. T., Squires, G. L., "Analysis of ortho- and para-hydrogen mixtures by the thermal conductivity method"; Cavendish Laboratory, Cambridge (1954).
- [48] Bradshaw, T. W., Norris, J. O. W., "Observations on the use of a thermal conductivity cell to measure the para hydrogen concentration in a mixture of para and ortho hydrogen gas", Rutherford Appleton Laboratory, Chilton. Didcot, United Kingdom (1986).
- [49] Kwan, T., "separation of para hydrogen ortho hydrogen, hydrogen deuteride orthodeuterium and para deuterium by gas adsorption chromatography"; journal of the research institute for catalysis hokkaido university (1960).
- [50] Bachmann, L., Bechtold, E., "Gas-Chromatographic Separation of Ortho- and Parahydrogen on Molecular Sieves", Physikalisch-Chemisches Institut der Universitnt Innsbruck, Austria (1961).
- [51] Preda, A., Vasut, F., Stefanescu, I., David, C., "Gas-Chromatographic Analysis of Mixtures of Hydrogen Isotopes Using Different Samples Loops"; Asian Journal of Chemistry (2010).
- [52] Edward, H., Carter, J., Smith, H. A., "The separation of hydrogen, hydrogen deuteride, tritium hydride, deuteriuxs, tritium deuteride, and tritium mixtures by gas chromatography" Department of Chemistry, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee (1963).
- [53] Yasumori, I., Ohno, S., "The sensitive gas chromatography of para, ortho hydrogen, hydrogen deuteride and deuterium" department of chemistry, Tokyo institute of technology (1965).
- [54] Lydzinski, S. R., Celik, D., Hemmati, A., Van Sciver, S. W., "Ortho and Para Hydrogen Concentration Determination Based on Vapor Pressure"; American Institute of Physics, conference proceedings (2006).
- [55] Wanner, M., "Process and device for determining the para content of a hydrogen gas stream" United States patent, patent No.:5,580,793 (1996).
- [56] Essler, J., Haberstroh, C., "Performance of an ortho-para concentration measurement cryostat for hydrogen"; American Institute of Physics, conference proceedings (2012).
- [57] Ellingson, R., "Rotational Raman Spectra of Diatomic Molecules"; Atomic and Nuclear Physics Laboratory (Physics 4780), University of Toledo (2010).
- [58] Bing, D., "Raman Spectroscopy H₂ as analysis tool"; www.sascha-reinhard (2006).
- [59] Aceves, S. M., Berry, G., Cooke, D., Espinosa-Loza, F., Ledesma-Orozco, L., Matthews, I., Petitpas, G., Ross, T., Smith, J. R., Switzer, V., "Extended dormancy, vacuum stability, and para-ortho hydrogen conversion in cryogenic pressure vessels"; DOE hydrogen program, annual progress report (2010).