

تولید هیدروژن با بازیافت گاز دورریز واحد آمونیاک برای تأمین خوراک پیل سوختی اکسید جامد و کاهش گازهای گلخانه‌ای

مجید سعیدی*⁺

دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

فاخته سیاوشی

واحد ایمنی، بهداشت و محیط زیست، شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی ایران (NIOPDC)، تهران، ایران

چکیده: گرم شدن هوای زمین و افزایش غلظت گازهای گلخانه‌ای در جو زمین یکی از مهم‌ترین مشکل‌هایی است که بشر در سال‌های اخیر با آن مواجه است. یکی از راهکارهای امیدبخش برای کاهش میزان گازهای گلخانه‌ای موجود در جو، جلوگیری از نشر این گازها توسط مشعل‌هاست. در این پژوهش، امکان به کارگیری گاز دورریز واحد تولید آمونیاک پتروشیمی در پیل سوختی اکسید جامد مورد بررسی قرار گرفته است. این گاز که دارای درصد بالایی هیدروژن است، پیش از آن که به پیل فرستاده شود وارد واحد جداسازی آمونیاک می‌شود. سپس جریان گاز بدون آمونیاک به طور مستقیم وارد پیل می‌شود. حدود ۱۰ درصد این جریان گاز از متان تشکیل شده است. بنابراین واکنش‌های اصلاح متان با بخار، انتقال آب-گاز و الکتروشیمیایی به طور هم‌زمان درون پیل انجام می‌شوند. نتیجه‌های به دست آمده از مدل‌سازی نشان می‌دهند که در ابتدا توان الکتریکی نسبت به افزایش جریان الکتریکی یک روند افزایشی دارد، اما پس از جریان الکتریکی $1.8 A/cm^2$ ، کاهش می‌یابد، زیرا در جریان‌های بالاتر تأثیر افت پتانسیل‌ها بیش‌تر می‌شود و روند کاهشی ولتاژ بر افزایش جریان غالب می‌شود. با توجه به این که گاز کربن مونواکسید در واکنش الکتروشیمیایی شرکت می‌کند، خروجی پیل سوختی دارای درصد بالایی بخار آب و مقدار کمی کربن دی‌اکسید است. همچنین بررسی‌های انجام شده در این مقاله نشان می‌دهد استفاده از پیل سوختی که در آن متان به طور کامل در واکنش اصلاح شرکت می‌کند، یک روش مطمئن برای کاهش میزان آلاینده‌گی متان است.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد؛ هیدروژن؛ واحد آمونیاک؛ گاز دورریز.

KEYWORDS: Solid oxide fuel cell; Hydrogen; Ammonia plant; Purge gas.

مقدمه

کربن دی‌اکسید مقدارهایی اکسیدهای گوگرد و اکسیدهای نیتروژن در گازهای خروجی از مشعل وجود دارد، که عامل اصلی باران‌های اسیدی شناخته شده‌اند [۱-۲]. پژوهش‌های بسیاری

صنایع وابسته به نفت و پالایشگاه‌های سراسر جهان، روزانه حجم بالایی از کربن دی‌اکسید را از طریق مشعل به اتمسفر می‌فرستند که تأثیر به‌سزایی در گرم شدن هوای زمین دارد. ولی افزون بر

*عقد دار مکاتبات

+E-mail: majid.saidi@ut.ac.ir ; majid.saidi@khayam.ut.ac.ir

و تلاش‌های گسترده‌ای برای پیشبرد و توسعه‌ی این فناوری پاک در کشورهای توسعه یافته در حال انجام است. پیل سوختی یک سامانه الکتروشیمیایی است، که انرژی شیمیایی سوخت را با بازده بالا و آلاینده‌ی کم، به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند [۲۰-۱۷]. از میان انواع گوناگون پیل‌های سوختی، نوع اکسید جامد^(۱۰) یکی از کارآمدترین سامانه‌هایی است که تاکنون برای تولید توان به کار برده شده است. هر واحد پیل سوختی اکسید جامد از دو الکتروود متخلخل سرامیکی تشکیل شده است که به وسیله‌ی یک الکتروولت سرامیکی غیرمتخلخل، که قابلیت هدایت یون اکسیژن را داراست، از هم جدا شده‌اند. از آنجاییکه این سامانه در دمای عملیاتی بالا، $600-1000^{\circ}\text{C}$ کار می‌کند، امکان استفاده از طیف وسیعی از سوخت‌ها (مانند متان، متانول، اتانول، بیوگاز و ...) به صورت مستقیم در داخل آن وجود دارد [۲۲]. هیدروژن خالص به عنوان بهترین گزینه برای خوراک پیل سوختی اکسید جامد معرفی شده است [۲۲-۲۰].

سامانه مشعل در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی یکی از اصلی‌ترین راه‌های اتلاف انرژی است که به طور عمده بیش‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی نیز از همین سامانه خارج می‌شود [۱۱-۱۰]. از این‌رو بازیافت گازهای ارسالی به مشعل و استفاده دوباره از آن‌ها می‌تواند تأثیر به‌سزایی در بهره‌وری انرژی و کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی داشته باشد. پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد برای تولید هر تن آمونیاک حدود $240 - 180$ متر مکعب گاز دورریز به اتمسفر فرستاده می‌شود. این گاز شامل $70-20\%$ هیدروژن، $25-7\%$ نیتروژن، $18-7\%$ متان، $8-3\%$ آرگون، $55-1\%$ آمونیاک و مقدار بسیار کمی کریپتون و زنون است [۱۱-۱۰]. به دلیل حضور مقدارهای ارزشمند هیدروژن و متان در گاز دورریز واحد تولید آمونیاک، می‌توان از این گاز دورریز به عنوان خوراک مناسبی برای پیل سوختی اکسید جامد، استفاده نمود. با توجه به دمای عملیاتی بالای پیل سوختی اکسید جامد، واکنش الکتروشیمیایی، واکنش‌های اصلاح متان^(۱۱) و انتقال آب-گاز^(۱۲) را در مجاورت کاتالیست به کار رفته در بخش آند پیل، می‌تواند به طور همزمان انجام پذیرند. شایان ذکر است، باید پیش از آن‌که جریان گاز

در زمینه‌ی روش‌های جداسازی این ناخالصی‌ها از ترکیب‌های گازی و تبدیل آن به مواد با ارزش همچون هیدروژن صورت گرفته است [۳-۴]. در پالایشگاه‌ها و واحدهای تولید آمونیاک در پتروشیمی‌ها، بیش‌تر واحدهای شیرین‌سازی گاز ترش برای حذف گوگرد، و واحد بازیابی آمونیاک ساخته شده است. یکی از روش‌های جداسازی ناخالصی‌ها استفاده از راکتورهای غشایی است. در سال ۱۹۹۴ میلادی *دلوند*^(۱) و *پلگر*^(۲) جداسازی هیدروژن سولفید از گاز طبیعی را در یک راکتور کاتالیستی غشایی بررسی کردند [۵]. *اوهاشی*^(۳) و همکاران در سال ۱۹۹۸ میلادی تجزیه گرمایی هیدروژن سولفید و تولید گرمایی هیدروژن را در راکتوری که شامل یک غشای متخلخل و مقاوم در برابر خوردگی و تنش‌های گرمایی بود، بررسی کردند [۶]. جداسازی آمونیاک نیز با استفاده از راکتور کاتالیستی غشایی بررسی شده است [۷]. در سال ۱۹۴۰ میلادی *تمکین*^(۴) و همکار سرعت تجزیه آمونیاک روی سطح کاتالیست را بررسی کردند [۸]. ثابت تعادل این واکنش در سال ۱۹۵۳ میلادی توسط *هریسون*^(۵) و *کوب*^(۶) ارائه شد [۹]. در سال ۱۹۹۵ میلادی *گوبینا*^(۷) و *هوگس*^(۸) نفوذ هیدروژن از آلیاژ پالادیوم - نقره را به صورت آزمایشگاهی بررسی کردند [۷]. در سال‌های ۲۰۰۸ و ۲۰۰۹ میلادی *رحیم‌پور* و *عسگری* مطالعه‌هایی روی جداسازی آمونیاک و تولید هیدروژن از گاز دورریز واحد آمونیاک را روی یک راکتور کاتالیستی غشایی انجام دادند [۱۱-۱۰]. در سال ۲۰۱۲ میلادی *رحیم‌پور* و همکاران روش‌هایی برای بازیافت گازهای ارسالی به مشعل پالایشگاه‌های گاز با هدف کاهش آلاینده‌های زیست‌محیطی و صرفه‌جویی اقتصادی ارائه دادند که این روش‌ها شامل فناوری تبدیل گاز به مایع^(۹)، فشارافزایی و تولید الکتریسیته است [۱۳-۱۲].

در حال حاضر با توجه به افزایش روز افزون نیاز به انرژی از یک سو، و همچنین محدودیت سوخت‌های فسیلی و مشکل‌های زیست‌محیطی ناشی از آن از سوی دیگر، انگیزه استفاده از سامانه‌های انرژی با بازده بالاتر و آلاینده‌ی کم‌تر را تقویت کرده است [۱۶-۱۴]. در این بین، پیل سوختی به عنوان فناوری کارآمد و بدون آلودگی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته

(۱) Edlund

(۲) Pledger

(۳) Ohashi

(۴) Temkin

(۵) Harrison

(۶) Kobe

(۷) Gobina

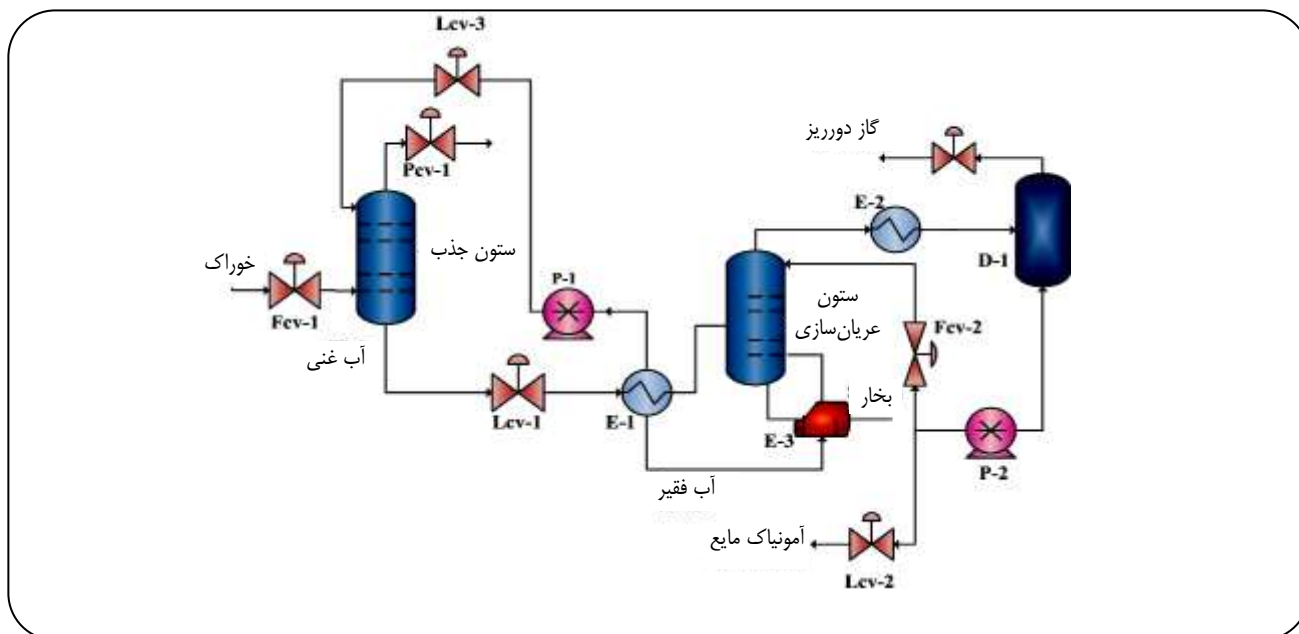
(۸) Hughes

(۹) Gas to Liquid (GTL)

(۱۰) Solid oxide fuel cell

(۱۱) Methane reforming

(۱۲) Water-gas shift reaction



شکل ۱- واحد بازیابی آمونیاک از گاز دورریز.

می‌شود که در این حالت مقادیر زیادی NO_x تولید می‌شود. به طور معمول در این واحدها برای بازیافت حدود ۳٪ آمونیاک موجود در گاز دورریز، آن را وارد برج جذب کرده و آمونیاک موجود در آن را با آب جذب می‌کنند. در برج دفع با گرم کردن محلول آب آمونیاک، آمونیاک جدا می‌شود. در شکل ۱ طرحی که برای بازیابی آمونیاک از گاز دورریز واحد آمونیاک یکی از پتروشیمی‌های کشور ارائه شده، نشان داده شده است. ویژگی‌های گازهای خروجی از واحد آمونیاک این پتروشیمی در جدول ۱ آورده شده است. در این طرح از یک برج جذب فشار بالا برای جذب آمونیاک توسط آب استفاده شده است. گاز دارای آمونیاک با فشار حدود $109/8 \text{ bar}$ و دمای 23°C با شدت جریان 570 kmole/h وارد برج جذب می‌شود. آب با دمای 40°C و با شدت جریان 2845 kg/h از بالای برج وارد می‌شود. آمونیاک توسط آب جذب می‌شود و گاز بدون آمونیاک از بالای برج جذب خارج می‌شود. شایان ذکر است حدود ۶۰٪ این گاز هیدروژن است [۲۳].

محلول خروجی آب و آمونیاک که دارای ۷/۶ درصد مولی آمونیاک است، از پایین برج جذب خارج می‌شود. پس از عبور از مبدل E-1 با آب خروجی از پایین برج دفع تبادل گرما کرده و با دمای 154°C وارد برج دفع می‌شود. فشار برج ۱۷ bar است. در قسمت انتهایی برج یک جوشاننده قرار دارد که با استفاده از بخار اشباع 39 bar محلول را گرم می‌کند. آمونیاک در این برج

دورریز واحد تولید آمونیاک به عنوان سوخت به پیل سوختی فرستاده شود، آمونیاک موجود در آن تجزیه شود، زیرا اگر غلظت آمونیاک موجود در سوخت بیش از 5000 ppm باشد، در حضور کاتالیست آند و در دمایی که پیل در آن کار می‌کند، آمونیاک تجزیه شده و نیتروژن اکسید تولید خواهد شد.

هدف از این کار پژوهشی بررسی استفاده از گاز دورریز واحد تولید آمونیاک، به عنوان سوختی با ارزش در پیل سوختی اکسید جامد می‌باشد. در این مقاله، ابتدا فرایند جذب آمونیاک موجود در گاز دورریز در برج جذب بررسی خواهد شد. سپس مخلوط گازی تولید شده که بدون آمونیاک می‌باشد، به پیل سوختی اکسید جامد فرستاده می‌شود. از آنجایی که میزان هیدروژن در جریان گازی که به پیل سوختی فرستاده می‌شود بالاست، در این پژوهش پیشنهاد می‌شود به جای فرایند اصلاح متان خارجی، واکنش‌های اصلاح متان و انتقال آب. گاز، در داخل پیل انجام شود. این نوآوری پیشنهاد شده منجر به تولید هیدروژن بیش‌تری خواهد شد و به دنبال آن توان تولیدی و بازده پیل افزایش می‌یابد.

بخش نظری

فرایند جداسازی آمونیاک

در بعضی از واحدهای تولید آمونیاک، گاز دورریز در اتمسفر رها می‌شود و یا برای سوزاندن به راکتور ریفرمر اولیه فرستاده

جدول ۱- ویژگی‌های گاز خروجی از واحد آمونیاک پتروشیمی شیراز.

دما (°C)		-۲۳
فشار (bar)		۱۰۹٫۸
ترکیب درصد مولی (mole %)	H ₂	۵۸٫۱۵
	N ₂	۱۹٫۳۶
	CH ₄	۱۴٫۲
	Ar	۶٫۰۲
	NH ₃	۲٫۲۷
شدت جریان مولی جریان (kg mole/h)		۲۳۷٫۷
شدت جریان جرمی جریان (kg/h)		۲۷۶۹٫۲

نشان داده شده است، دو صفحه نگهدارنده^(۳) در بالا و پایین سه لایه‌ی فعال (آند - الکترولیت - کاتد)^(۳) در فرایند الکتروشیمیایی قرار گرفته است. این نگهدارنده‌ها مسیرهای عبور جریان‌های سوخت و هوا را محصور می‌کنند.

برای ساده سازی مدل ریاضی فرضیه‌های ساده کننده زیر در نظر گرفته شده است:

- پیل در شرایط پایا است.
- با توجه به مدل سازی یک بعدی، از تغییرها در جهت‌های z, y صرف نظر شده و معادله‌های موازنه جرم و انرژی در جهت x بیان شده‌اند.

- از آنجا که فشار عملیاتی پیل سوختی اکسید جامد چندان زیاد نیست و به دلیل دمای عملیاتی بالا، گازها ایده‌آل فرض شده‌اند.

- واکنش‌های اصلاح متان و انتقال آب-گاز در کانال سوخت و در مجاورت سطح آند انجام می‌شوند [۲۱].

- واکنش الکتروشیمیایی تولید یون O^{۲-} در سطح مشترک کاتد - الکترولیت و واکنش الکتروشیمیایی تولید آب در سطح آند - الکترولیت انجام می‌شوند.

- از آنجایی که سرعت واکنش الکتروشیمیایی هیدروژن ۲-۳ برابر سرعت واکنش الکتروشیمیایی کربن مونواکسید است، از اکسایش کربن مونواکسید صرف نظر می‌شود [۲۴].

- انتقال گرمای تابشی تنها بین سطوح جامد در نظر گرفته می‌شود.

از آب دفع می‌شود و آب تقریباً خالص که ۰٫۰۵ درصد مولی آمونیاک دارد با دمای °C ۲۰۶ از پایین برج خارج می‌شود. پس از گرم کردن محلول ورودی به برج دفع با دمای °C ۳۸-۴۰ توسط پمپ (P-1) تا فشار ۸۰ bar فشرده شده و سپس وارد برج جذب می‌شود. آمونیاک خروجی از برج دفع با دمای °C ۴۳ در مبدل گرمایی (E-2) با آب سرد کننده تبادل گرما نموده و مایع می‌شود. حال مایع آمونیاک وارد برج (D-1) شده و گازهای همراه آن از بالای برج خارج می‌شود. آمونیاک مایع توسط پمپ (P-2) فشرده شده، بخشی از آن به عنوان جریان بازگشتی به برج بازمی‌شود و بقیه به عنوان آمونیاک بازیابی شده، ذخیره می‌شود. ترکیب پایانی و ویژگی‌های جریان‌های ورودی و خروجی در جدول ۲ آورده شده است.

مدل سازی پیل سوختی اکسید جامد

از آنجایی که میزان ولتاژی که یک پیل به تنهایی تولید می‌کند، پایین است، یک سامانه پیل سوختی اکسید جامد از چندین واحد پیل تکرار شونده که به صورت سری یا موازی به هم متصل شده‌اند، ساخته می‌شود. این سیستم را استک^(۱) می‌نامند. در این پژوهش، برای تجزیه و تحلیل پدیده‌هایی که در پیل سوختی اتفاق می‌افتد، یک واحد پیل در نظر گرفته می‌شود سپس نتیجه‌های به دست آمده برای کل استک تعمیم داده می‌شود. در اینجا یک واحد پیل صفحه‌ای که در مرکز یک استک بزرگ قرار گرفته است به عنوان نمونه بررسی می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۲

(۱) Stack

(۲) Interconnect

(۳) Positive - Electrolyte - Negative (PEN)

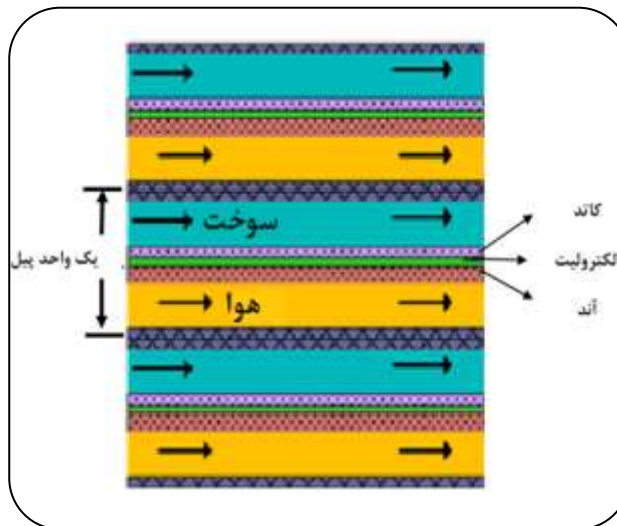
جدول ۲- ویژگی‌های جریان‌ها.

ویژگی‌های جریان‌ها	جریان خوراک ^(۴)	جریان گاز تصفیه شده در برج جذب ^(۳)	جریان گاز خروجی دورریز از برج جذب ^(۳)	جریان آمونیاک مایع ^(۱)	
درصد گاز	۱	۰٫۹۹۹۷	۱	۰	
دما (°C)	-۲۳	۲۶٫۷	۴۱	۴۱	
فشار (bar)	۱۰٫۹۸	۷۷	۱۶٫۸	۱۶٫۸	
شدت جریان مولی (kgmol/h)	۵۷۰	۵۵۷٫۴	۰٫۹۶۴۸	۶۰٫۰۸	
شدت جیان جرمی (kg/h)	۶۶۴۹	۶۴۳۵	۱۶٫۸۲	۱۰۲۳	
شدت جریان حجمی مایع (m ³ /h)	۱۹۰٫۹	۱۸٫۷۴	۲٫۶۹۷×۱۰ ^{-۲}	۱٫۶۶۱	
جریان انرژی (kcal/h)	-۱٫۸۴۲×۱۰ ^۶	-۱٫۴۹۲×۱۰ ^۶	-۱٫۰۱۲×۱۰ ^۴	-۱٫۴۰۰×۱۰ ^۵	
ترکیب درصد مولی (mole%)	H ₂	۰٫۵۸۱۸	۰٫۵۹۴۶	۰٫۰۰۴۴	۰٫۰۰۰۰
	N ₂	۰٫۱۹۳۶	۰٫۱۹۷۹	۰٫۰۴۲۷	۰٫۰۰۰۱
	CH ₄	۰٫۱۴۲۰	۰٫۱۴۵۲	۰٫۰۰۰۰	۰٫۰۰۰۰
	Ar	۰٫۰۶۰۲	۰٫۰۶۱۶	۰٫۰۰۰۰	۰٫۰۰۰۰
	NH ₃	۰٫۰۲۲۷	۰٫۰۰۰۰	۰٫۹۵۲۹	۰٫۹۹۹۸
	H ₂ O	۰٫۰۰۰۰	۰٫۰۰۰۷	۰٫۰۰۰۰	۰٫۰۰۰۰

(۱) Liquid ammonia , (۲) Vent gas , (۳) Absorber clean gas , (۴) Feed stream

- از اثرهای ابتدایی و انتهایی صرف نظر شده است و پروفایل سرعت سیال‌ها در کانال‌ها از ابتدا به صورت توسعه یافته در نظر گرفته شده است.

برای به دست آوردن معادله‌های موازنه جرم و انرژی، پیل به ۴ بخش تقسیم شده است که عبارتند از: کانال سوخت، کانال هوای گرم، لایه‌های آند، الکترولیت و کاتد، و لایه‌های نگهدارنده. واکنش‌های اصلاح متان موجود در سوخت با بخار و انتقال آب - گاز در کانال سوخت اتفاق می‌افتند. با توجه به این که تنها هیدروژن در واکنش الکتروشیمیایی شرکت می‌کند، واکنش‌های کاهش اکسیژن، اکسایش هیدروژن و تولید آب درون بخش فعال الکتروشیمیایی پیل به صورت زیر اتفاق می‌افتند:



شکل ۲- شماتیک پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای..

- واحد پیل در مرکز استک قرار دارد و انتقال گرما از طریق دیواره‌های خارجی پیل انجام نمی‌شود.

(۱) Steam reforming reaction

(۲) Water gas - shift reaction

(۳) Hydrogen oxidation reaction

$$\frac{dC_{i,a}}{dx} = \frac{1}{V_{air}} \sum_k (v_{i,k} R_k) \frac{1}{\tau_{air}} \quad (۸)$$

در معادله (۷) که موازنه جرم اجزا در کانال سوخت را نشان می‌دهد، اندیس 'i' بیانگر ترکیب‌های موجود شامل متان، آب، کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید و هیدروژن در کانال سوخت است. همچنین اندیس 'k' شمارنده واکنش‌های (۱) تا (۵) می‌باشد. در معادله (۸) که نشان دهنده موازنه جرم اجزا در کانال هوا است، اندیس 'i' تنها بیانگر ترکیب‌های موجود شامل اکسیژن و هیدروژن است و اندیس 'k' شمارنده واکنش‌های الکتروشیمیایی (۳) تا (۵) می‌باشد. ارتفاع کانال هوا و سوخت با τ_{fuel} و τ_{air} نشان داده می‌شوند. V_{air} و V_{fuel} بیانگر سرعت سوخت و هوا هستند که با توجه به اینکه هوا و سوخت گاز ایده‌آل در نظر گرفته شده‌اند و با ثابت در نظر گرفتن سرعت سوخت و هوا در طول کانال‌ها می‌توان معادله‌ها را تعریف کرد.

موازنه انرژی

واکنش‌های الکتروشیمیایی در سطح مشترک آند و کاتولیت انجام می‌شود. انجام این واکنش‌ها علاوه بر ایجاد جریان الکتریکی، سبب تولید گرما نیز می‌شود. مضاف بر آنکه افت‌های پتانسیل نیز گرما ایجاد می‌کنند. بخشی از این گرمای تولید شده در واکنش اصلاح متان، صرف تولید هیدروژن و کربن مونوکسید از هیدروکربن موجود در سوخت می‌شود. مقداری گرما نیز در واکنش انتقال آب-گاز تولید می‌شود. از آنجا که بازده و طول عمر پیل به شدت وابسته به چگونگی توزیع دما در داخل اجزاء پیل است، محاسبه‌ی توزیع دما در کانال‌ها و لایه‌های متفاوت پیل امری ضروری است. توزیع نامناسب دما می‌تواند سبب ایجاد تنش‌های گرمایی شدید در داخل اجزاء پیل و شکستن اجزاء سرامیکی شود. توزیع دما در کانال سوخت به صورت زیر بیان می‌شود:

$$-V_{fuel} \rho_{fuel} c_{p,fuel} \frac{dT_{fuel}}{dx} + \quad (۹)$$

$$h_{fuel,PEN} (T_{PEN} - T_{fuel}) \frac{1}{\tau_{fuel}} + h_{fuel,I} (T_I - T_{fuel}) \frac{1}{\tau_{fuel}} + \sum_{k \in \{(i),(ii)\}} (-\Delta H)_k R_k \frac{1}{\tau_{fuel}} = 0$$

$$T_{fuel} \Big|_{x=0} = T_{fuel}^{\circ}$$



رابطه سرعت واکنش‌های اصلاح متان (۱) و انتقال آب-گاز (۲) به صورت زیر بیان می‌شوند [۲۵]:

$$R_{MSR} = k_0 P_{CH_4} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (۱)$$

$$R_{WGS} = k_{WGS} \times \tau_{an} \times \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq}} \right) \quad (۲)$$

همچنین ثابت‌های سرعت و ثابت تعادل با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شوند:

$$k_{WGS} = 0.171 \exp\left(\frac{-103191}{RT}\right) \quad (۳)$$

$$K_{eq} = \exp\left(-0.2935Z^2 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169\right) \quad (۴)$$

$$Z = \frac{1000}{T(K)} - 1 \quad (۵)$$

واکنش‌های الکتروشیمیایی دارای سرعت‌های برابر هستند. میزان اکسیژن و هیدروژن مصرفی و همچنین مقدار آب تولیدی در واکنش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از قانون فارادی بیان می‌شود:

$$R_{elect} = \frac{j}{zF} \quad (۶)$$

در این معادله‌ها j (A/m²) جریان الکتریکی را نشان می‌دهد. F ثابت فارادی^(۳) است که مقدار آن برابر ۹۶۴۸۵ (A.S/mol) است. R ثابت گازهاست که مقدار آن برابر ۸/۳۱۴ (J/K.mol) است.

موازنه جرم

برای به دست آوردن غلظت‌های اجزاء سوخت و هوا معادله‌های موازنه جرم به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{dC_{i,f}}{dx} = \frac{1}{V_{fuel}} \sum_k (v_{i,k} R_k) \frac{1}{\tau_{fuel}} \quad (۷)$$

(۱) Oxygen reduction reaction

(۲) Overall cell reaction

(۳) Faraday Constant

عبارت نخست این معادله بیان کننده‌ی انتقال انرژی از طریق هدایت گرمایی است که از قانون فوریه^(۲) تبعیت می‌کند. k_{PEN} ضریب انتقال گرمای هدایتی لایه‌ی PEN است. عبارت دوم و سوم نشان دهنده‌ی انتقال گرمای جابه‌جایی بین PEN و سیال‌های سوخت و هوا در دو طرف لایه است. ضخامت لایه که با δ_{PEN} نشان داده شده برابر با مجموع ضخامت‌های سه لایه‌ی آند، کاترولیت و کاتد است. عبارت چهارم معادله بیانگر میزان گرمایی است که واکنش الکتروشیمیایی و همچنین افت پتانسیل‌ها در پیل تولید می‌کنند. بخش آخر این معادله انتقال انرژی از طریق تابش^(۳) بین لایه‌ی PEN و لایه‌ی نگهدارنده را نشان می‌دهد. ضریب‌های نشر لایه‌ها با ϵ_{PEN} و ϵ_I نشان داده می‌شوند. σ ثابت استفان - بولتزمن^(۴) است که مقدار آن برابر $5.6697 \times 10^{-8} (W/m^2.K^4)$ است. با توجه به عایق بودن ابتدا و انتهای لایه دو شرط مرزی زیر را می‌توان تعریف کرد:

$$\left. \frac{dT_{PEN}}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{dT_{PEN}}{dx} \right|_{x=1} = 0 \quad (12)$$

همچنین در لایه‌ی نگهدارنده همانند لایه‌ی PEN انتقال انرژی از طریق هدایت در طول لایه‌ی نگهدارنده، با جابه‌جایی بین لایه و سیال‌های سوخت و هوا در دو طرف نگهدارنده و تابشی بین لایه‌ی نگهدارنده و لایه‌ی PEN انجام می‌شود. چون در این قسمت هیچ واکنشی انجام نمی‌شود، عبارتی که نشان دهنده‌ی گرمای واکنش است، حذف می‌شود. بنابراین معادله‌ی انرژی در لایه‌ی نگهدارنده به صورت زیر است:

$$k_I \frac{d^2T}{dx^2} - h_{f,I}(T_I - T_f) \frac{1}{\delta_I} - h_{a,I}(T_I - T_a) \frac{1}{\delta_I} - \quad (13)$$

$$\left[\frac{\sigma(T_I^f - T_{PEN}^f)}{\frac{1}{\epsilon_I} + \frac{1}{\epsilon_{PEN}} - 1} \right] \frac{1}{\delta_I} = 0$$

$$\left. \frac{dT_I}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{dT_I}{dx} \right|_{x=1} = 0 \quad (14)$$

در این معادله k_I و δ_I ضریب انتقال گرمای هدایتی و ضخامت لایه‌ی نگهدارنده می‌باشند. معادله‌های سرعت واکنش‌ها، R_k در بخش پیش بیان شدند. آنتالپی واکنش‌ها، ΔH ، از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود.

در این معادله عبارت نخست مربوط به انرژی منتقل شده توسط سیال است که در آن چگالی سیال، ρ_{fuel} ظرفیت گرمایی و V_{fuel} سرعت سیال را نشان می‌دهند. عبارت دوم و سوم مربوط به انرژی منتقل شده به دیواره‌های کانال توسط انتقال گرما جابه‌جایی است. $h_{fuel,I}$ و $h_{fuel,PEN}$ به ترتیب ضریب انتقال گرمای جابه‌جایی با لایه‌ی (آند - الکترولیت - کاتد) PEN^(۱) و لایه‌ی نگهدارنده را نشان می‌دهند. T_{fuel} ، T_{PEN} و T_I به ترتیب دمای سوخت، دمای لایه‌ی PEN و دمای لایه‌ی نگهدارنده می‌باشند و τ_{fuel} و ارتفاع کانال سوخت است. از آنجایی که فرض شده که واکنش‌های اصلاح متان و انتقال آب-گاز داخل کانال سوخت انجام می‌شوند، عبارت چهارم این معادله بیانگر انرژی منتقل شده توسط واکنش‌هاست. در این معادله از انتقال گرمای هدایتی در برابر انتقال گرمای جابه‌جایی صرف‌نظر شده است.

از آنجایی که در کانال هوا واکنشی انجام نمی‌شود، انرژی تنها توسط سیال و انتقال گرمای جابه‌جایی بین سیال و بخش‌های جامد در دو طرف کانال منتقل می‌شود. بنابراین توزیع دما در این قسمت را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$-V_{air}\rho_{air}c_{p,air} \frac{dT_{air}}{dx} + h_{air,PEN}(T_{PEN} - T_{air}) \frac{1}{\tau_{air}} + \quad (10)$$

$$h_{air,I}(T_I - T_{air}) \frac{1}{\tau_{air}} = 0, \quad dT_{air} \Big|_{x=0} = T_{air}^0$$

در این معادله V_{air} سرعت هوا، ρ_{air} چگالی هوا، $c_{p,air}$ ظرفیت گرمایی اجزای هوا، T_{air} دمای هوا و τ_{air} ارتفاع کانال هوا می‌باشند. $h_{air,I}$ و $h_{air,PEN}$ ضرایب انتقال گرمای جابه‌جایی بین سیال و دیواره‌های کانال است. در اینجا از انتقال گرمای هدایتی در برابر انتقال گرمای جابه‌جایی صرف‌نظر شده است.

موازنه‌ی انرژی در لایه‌ی PEN (آند - الکترولیت - کاتد) به صورت معادله‌ی (۱۱) تعریف می‌شود:

$$k_{PEN} \frac{d^2T}{dx^2} - h_{f,PEN}(T_{PEN} - T_f) \frac{1}{\delta_{PEN}} - \quad (11)$$

$$h_{a,PEN}(T_{PEN} - T_a) \frac{1}{\delta_{PEN}} + [(-\Delta H)_{(V)} R_{(V)} - jU] \frac{1}{\delta_{PEN}} +$$

$$\left[\frac{\sigma(T_I^f - T_{PEN}^f)}{\frac{1}{\epsilon_I} + \frac{1}{\epsilon_{PEN}} - 1} \right] \frac{1}{\delta_{PEN}} = 0, \quad \delta_{PEN} = \delta_a + \delta_e + \delta_c$$

(۱) Positive-Electrolyte-Negative

(۲) Fourier's law

(۳) Radiation

(۴) Stefan - Boltzmann

واکنش الکتروشیمیایی، P_{H_2} ، P_{H_2O} و P_{O_2} به ترتیب فشار جزئی هیدروژن و آب در سطح مشترک (آند - الکترولیت) و فشار جزئی اکسیژن در سطح مشترک (کاتد - الکترولیت) می‌باشند. در عمل افت‌های پتانسیل ناشی از بازگشت‌ناپذیری فرایندها و واکنش‌های الکتروشیمیایی و همچنین مقاومت اجزاء پیل در مقابل عبور جریان می‌باشد که سبب کمتر شدن ولتاژ تولیدی پیل از این مقدار بازگشت‌پذیر است. عوامل متعددی سبب ایجاد افت‌های پتانسیل می‌شوند. افت پتانسیل کل، η_{total} از مجموع چند نوع افت ایجاد می‌شود که بر اساس عامل ایجاد کننده به چهار گروه شامل افت پتانسیل اکتیواسیون (η_{act})، افت پتانسیل اهمی (η_{ohm})، افت پتانسیل غلظتی (η_{con})، افت پتانسیل ناشی از جریان‌های درونی و عبور سوخت (η_{cross}) تقسیم می‌شوند.

$$\eta_{total} = \eta_{act} + \eta_{con} + \eta_{ohm} + \eta_{cross} \quad (21)$$

افت پتانسیل اکتیواسیون از کندی سرعت واکنش در الکترودهای آند و کاتد ناشی می‌شود. در واقع افت پتانسیل اکتیواسیون نتیجه‌ی واکنش‌های واسطه‌ای است که هرکدام سرعت و انرژی اکتیواسیون خاص خود را دارند. به طور عموم سرعت یک یا چند واکنش واسطه‌ای، افت پتانسیل اکتیواسیون روی یک الکتروده در شرایط خاص را کنترل می‌کند. از آنجایی که دمای عملیاتی پیل اکسید جامد بالاست، در این نوع پیل مقدار افت پتانسیل اکتیواسیون نسبت به سایر انواع پیل‌ها کمتر است. مقدار افت پتانسیل اکتیواسیون ایجاد شده در آند و کاتد متفاوت است و افت پتانسیل اکتیواسیون کل برابر مجموع افت پتانسیل‌های ایجاد شده در آند و کاتد است.

$$\eta_{act} = \eta_{act,an} + \eta_{act,ca} \quad (22)$$

افت پتانسیل یک واکنش الکتروشیمیایی از معادله‌ی معروف باتلر - والمر^(۳) محاسبه می‌شود [۲۷]:

$$j = j_{,m} \left[\exp\left(\frac{\alpha n_e F \eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(-(\alpha - 1) \frac{n_e F \eta_{act}}{RT}\right) \right] \quad (23)$$

در این معادله m نشان‌دهنده‌ی الکترودهی آند یا کاتد، α ضریب انتقال^(۴) و $j_{,m}$ شدت جریان مبادله^(۵) می‌باشند. بر اساس این معادله

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT \quad (15)$$

در این معادله ΔH°_0 آنتالپی واکنش در دمای مرجع T_0 است. C_p° که ظرفیت گرمایی اجزا در فشار ثابت است که برای هر جزء از رابطه‌ی زیر پیروی می‌کند:

$$\frac{C_{p,i}^\circ}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (16)$$

مقدارهای ثابت در این معادله‌ها در مرجع‌ها نیز قابل دسترسی است [۲۶]. ضرایب انتقال گرمایی جابه‌جایی بین سیال‌ها و قسمت‌های جامد در این معادله‌ها با استفاده از عدد ناسلت^(۱) محاسبه می‌شوند. بنابراین:

$$h_{f, PEN} = h_{f, l} = Nu \frac{k_f}{d_f}, \quad d_f = \frac{\gamma w \tau_f}{w + \tau_f} \quad (17)$$

$$h_{a, PEN} = h_{a, l} = Nu \frac{k_a}{d_a}, \quad d_a = \frac{\gamma w \tau_a}{w + \tau_a} \quad (18)$$

d_a و d_f قطر هیدرولیک کانال‌های سوخت و هوا را نشان می‌دهند.

معادله‌های الکتروشیمیایی

در صورتی که واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌های واکنش به صورت خالص باشند، ولتاژ تولیدی از واکنش الکتروشیمیایی بر اساس قانون فارادی بیان می‌شود:

$$E^\circ = \frac{\Delta G}{nF} \quad (19)$$

از آنجا که در پیل واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها به صورت خالص نیستند، مقدار ولتاژ بازگشت‌پذیر از معادله دیگری به نام معادله نرنست^(۲) محاسبه می‌شود. ولتاژ نرنست یک پیل سوختی، E_{mer} برابر است با [۲۷]:

$$E_{ner} = E^\circ + \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (20)$$

در این معادله n_e تعداد الکترون‌های جابه‌جا شده در واکنش الکتروشیمیایی، F ثابت فارادی، ΔG مقدار انرژی آزاد گیبس

(۱) Nusselt

(۲) Nernst

(۳) Butler - Volmer

(۴) Transfer coefficient

(۵) Exchange current density

$$\mathfrak{R}_i = \frac{\rho_{\Omega_i} \delta_i}{\Delta A_i} \quad (30)$$

در این معادله ρ_{Ω_i} مقاومت، δ_i ضخامت و ΔA_i سطح مقطع لایه‌ی i ام است. افت پتانسیل اهمی کل برابر با مجموع افت پتانسیل‌های اهمی در اجزای گوناگون پیل است:

$$\eta_{ohm} = \eta_{ohm,an} + \eta_{ohm,ca} + \eta_{ohm,elec} \quad (31)$$

از آنجایی که واکنش‌دهنده‌های موجود در توده‌ی گاز باید از میان خلل و فرج الکترودها نفوذ کنند و خود را به محل انجام واکنش برسانند، فشار جزئی آن‌ها روی سطح واکنش، P_i^* و توده‌ی گاز، P_i^0 متفاوت خواهد بود. در واقع اختلاف میان غلظت اجزاء در فاز گاز و سطحی که واکنش در آن رخ می‌دهد، سبب افت پتانسیل غلظتی می‌شود. افت پتانسیل غلظتی کل برابر مجموع افت‌های غلظتی ایجاد شده در آند و کاتد است [۲۲]:

$$\eta_{con} = \eta_{con,an} + \eta_{con,ca} \quad (32)$$

مقدارهای این افت‌ها را می‌توان از معادله‌های زیر محاسبه نمود:

$$\eta_{con,an} = \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{P_{H_2}^* P_{H_2O}^0}{P_{H_2}^0 P_{H_2O}^*} \right) \quad (33)$$

$$\eta_{con,ca} = \frac{RT}{n_e F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^*}{P_{O_2}^0} \right) \quad (34)$$

برای بررسی پدیده‌ی انتقال گاز در فضاهای متخلخل مدل‌های گوناگونی ارائه شده که در محاسبه‌ی افت پتانسیل غلظتی کاربرد دارند. با فرض اینکه در الکتروده آند تنها هیدروژن و آب در خلاف جهت هم نفوذ می‌کنند و در کاتد اکسیژن در نیتروژن ثابت نفوذ می‌کند، فشار جزئی‌ها در سطح واکنش از معادله‌های زیر محاسبه می‌شوند [۲۸].

$$P_{H_2}^*(an) = P_{H_2}^0 - \frac{RT \delta_{an}}{\nu F D_{eff,an}} j \quad (35)$$

$$P_{H_2O}^*(an) = P_{H_2O}^0 + \frac{RT \delta_{an}}{\nu F D_{eff,an}} j \quad (36)$$

$$P_{O_2}^* = P - (P - P_{O_2}^0) \exp \left(\frac{RT \delta_{ca}}{\nu F D_{eff,ca}} P j \right) \quad (37)$$

مقدار افت پتانسیل اکتیواسیون در هر کدام از الکترودها برابر است با [۲۷]:

$$\eta_{act,m} = \frac{\nu RT}{n_e F} \sinh \left(\frac{j}{\nu j_{0,m}} \right) \quad (24)$$

مقدار جریان مبادله‌ی الکتروده آند را می‌توان از معادله‌ی موگنسن^(۱) و لیندگار^(۲) محاسبه نمود [۲۲]:

$$j_{0,an} = \gamma_{an} \left(\frac{P_{H_2}^*}{P_{O_2,an}^*} \right) \left(\frac{P_{H_2O}^*}{P_{O_2,an}^*} \right) \exp \left(- \frac{E_{act,an}}{RT} \right) \quad (25)$$

در این معادله $P_{H_2}^*$ ، $P_{H_2O}^*$ ، $P_{O_2,an}^*$ و γ_{an} و $E_{act,an}$ به ترتیب فشار جزئی هیدروژن، فشار جزئی آب روی سطح مشترک آند - الکترولیت، فشار مرجع در آند، یک ضریب ثابت و انرژی فعال‌سازی در آند می‌باشند. برای محاسبه‌ی $j_{0,ca}$ نیز از معادله‌ی زیر استفاده شده است [۲۱]:

$$j_{0,ca} = \gamma_{ca} \left(\frac{P_{O_2}^*}{P_{O_2,ca}^*} \right) \exp \left(- \frac{E_{act,ca}}{RT} \right) \quad (26)$$

در این معادله نیز $P_{O_2,ca}^*$ ، γ_{ca} و $E_{act,ca}$ به ترتیب فشار جزئی اکسیژن در سطح مشترک کاتد - الکترولیت، فشار مرجع در کاتد، یک ضریب ثابت و انرژی فعال‌سازی در کاتد می‌باشند. در مراجع گوناگون اعداد متفاوتی برای ضرایب ثابت و انرژی‌های اکتیواسیون در آند و کاتد گزارش شده است. در جدول ۳ تعدادی از این مقادیر آورده شده‌اند.

مقاومت در برابر حرکت یون‌ها در الکترولیت و الکترون‌ها در الکترودها و سایر اجزای پیل، منجر به افت پتانسیل اهمی می‌شود. در صورتی که \mathfrak{R} مقاومت اهمی هر کدام از اجزاء پیل در برابر حرکت یون‌ها یا الکترون‌ها باشد، افت پتانسیل اهمی هر جزء به صورت زیر محاسبه می‌شود [۲۷]:

$$\eta_{ohm,an} = j \mathfrak{R}_a \quad (27)$$

$$\eta_{ohm,ca} = j \mathfrak{R}_c \quad (28)$$

$$\eta_{ohm,ca} = j \mathfrak{R}_c \quad (29)$$

مقدار مقاومت اهمی، \mathfrak{R}_i ، از معادله‌ی زیر محاسبه می‌شود:

(۱) Mogensen

(۲) Lindegaard

جدول ۳- ویژگی‌های فیزیکی، ابعاد و شرایط عملیاتی پیل.

مقدارهای الکترو	γ	E_{act}
آند	2.13×10^{-7}	kJ/mol ۱۱۰۰
کاتد	1.49×10^{-7}	kJ/mol ۱۱۰۰

که آن را افت پتانسیل ناشی از جریان‌های درونی و عبور سوخت می‌نامند. در پیل سوختی اکسید جامد به دلیل ساختار ویژه و سرامیکی و مکانیسم عبور یون O^{2-} مقدار آن بسیار ناچیز و قابل چشم‌پوشی است. به‌طور کلی ولتاژ تولیدی یک پیل برابر با اختلاف ولتاژ بین کاتد و آند است. به دلیل مقاومت‌های داخلی و افت پتانسیل‌ها، با افزایش جریان، ولتاژ کم می‌شود. بنابراین ولتاژ پایانی پیل را با استفاده از قوانین کیرشهف^(۳) و اهم می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$U = E_{ner} - \eta_{act} - \eta_{coc} - \eta_{ohm} \quad (41)$$

خروجی پیل سوختی معمولاً با توان الکتریکی و بازده نشان داده می‌شود. انرژی شیمیایی سوخت که در یک پیل سوختی مصرف می‌شود به انرژی الکتریکی (توان الکتریکی) و گرمایی تبدیل می‌شود. بازده پیل، کسری از انرژی شیمیایی سوخت است که به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود. بارده و توان الکتریکی پیل سوختی اکسید جامد از معادله‌های زیر محاسبه می‌شود:

$$P_{SOFC} = j.U \quad (42)$$

$$\epsilon_{SOFC} = \frac{jUl_w}{(y_{CH_4}^0 LHV_{CH_4}^0 + y_{H_2}^0 LHV_{H_2}^0 + y_{CO}^0 LHV_{CO}^0) F_{fuel}^0} \quad (43)$$

در این معادله‌ها w و l به ترتیب طول، عرض، کسر مولی جزء i در سوخت ورودی می‌باشند. شدت جریان مولی سوخت ورودی به واحد پیل سوختی، F_{fuel}^0 تابعی از درصد سوخت مصرفی و جریان الکتریکی متوسط است. درصد سوخت مصرفی نشان‌دهنده کسری از سوخت ورودی به سیستم است که در پیل مصرف می‌شود و تولید انرژی الکتریکی می‌کند. این پارامتر به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$U_{fuel} = \frac{jlw}{(\lambda F y_{CH_4}^0 + 2F y_{H_2}^0 + 2F y_{CO}^0) F_{fuel}^0} \quad (44)$$

همان‌گونه که گفته شد در پیل سوختی اکسید جامد افزون بر انرژی الکتریکی، گرما نیز تولید می‌شود. این گرما که ناشی از تغییر آنتروپی واکنش‌های الکتروشیمیایی، اثرهای افت پتانسیل‌ها و مقاومت در برابر عبور جریان الکتریکی است، با بالا بردن دمای اجزای پیل ایجاد تنش گرمایی می‌کند که باعث کاهش طول عمر

δ و D_{eff} ضخامت و ضریب نفوذ موثر الکترودها می‌باشند. از آنجایی که الکترودهای پیل سوختی محیط‌های متخلخلی هستند و چند جزء در آن‌ها به‌طور همزمان نفوذ می‌کنند، بنابراین برای محاسبه‌ی توزیع غلظت اجزاء گوناگون، باید ضریب نفوذ گاز در محیط متخلخل را در حضور اجزاء دیگر نفوذ کننده، محاسبه نمود. در نفوذ پایای گازها به‌داخل جامد، دو نوع حرکت نفوذی بسته به نسبت قطر خلل و فرج، l_e و مسیر پویش آزاد، l_p وجود دارد اگر نسبت ضریب d/l_p بزرگتر از ۲۰ باشد، فرایند نفوذ معمولی گاز غالب خواهد بود. اما اگر قطر خلل و فرج و یا فشار گاز به گونه‌ای باشد که نسبت d/l_p کمتر از ۰/۲ شود، سرعت نفوذ تحت تاثیر برخوردهای مولکول‌های گاز با دیواره‌ی خلل و فرج قرار خواهد گرفت و از قانون نادسن^(۱) تبعیت می‌کند. بنابراین ضریب نفوذ نادسن برای گاز A به صورت زیر تعریف می‌شود [۲۹]:

$$D_{A,k} = \frac{2r_p}{3} \sqrt{\frac{\lambda RT}{\pi M_A}} \quad (38)$$

در این معادله r_p شعاع خلل و فرج و M_A جرم مولکولی می‌باشند. ضریب نفوذ دوجزیبی بین گاز A و B در فضای آزاد با رابطه چاپمن - انسکاگ^(۲) قابل محاسبه است:

$$D_{AB} = 0.7018583 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \frac{1}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \quad (39)$$

بنابراین ضریب نفوذ موثر گاز در جامد به صورت ترکیبی از دو مقدار ضریب نفوذ دوجزیبی و ضریب نادسن تعریف می‌شود [۳۰]:

$$\frac{1}{D_{A(eff)}} = \frac{\zeta}{\epsilon} \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{A,k}} \right) \quad (40)$$

پیچش، ζ ، و تخلخل، ϵ ، در این معادله اثر ابعاد خلل و فرج و الکتروده در محاسبه‌ی ضریب نفوذ موثر را نشان می‌دهند. نفوذ الکترون‌ها و یا سوخت از میان الکترولیت سبب افت پتانسیلی می‌شود

(۱) Knudsen

(۲) Chapman – Enskog

(۳) Kirchoff 's law

اتفاق می‌افتند. در شکل ۳، تغییرهای انرژی گیبس واکنش‌های یاد شده نسبت به دما نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۳، انرژی گیبس واکنش اصلاح متان در دماهای بالاتر از 900 K مقدارهای منفی دارد که نشان‌دهنده‌ی پیشرفت واکنش به سمت تولید فراورده‌های بیش‌تر است. تغییرهای انرژی گیبس واکنش انتقال آب-گاز با افزایش دما با شیب بسیار کمی افزایش می‌یابد و به سمت مقدارهای مثبت پیش می‌رود. بنابراین افزایش دما سبب کاهش فراورده‌های این واکنش و تولید واکنش‌دهنده‌ها می‌شود.

توزیع غلظت در کانال سوخت

در شکل ۴ تغییرهای غلظت اجزای سوخت در کانال سوخت نشان داده شده است. از آنجایی که سوخت مورد استفاده دارای درصد بالایی هیدروژن است، بنابراین فرایند پیش اصلاح نیاز نیست و برای جلوگیری از تشکیل رسوب کربن روی کاتالیست آند، همراه سوخت درصدی بخار نیز به داخل پیل فرستاده می‌شود. میزان این بخار بستگی به مقدار هیدروکربن موجود در سوخت دارد و به طور معمول این نسبت بخار به کربن ۲ در نظر گرفته می‌شود. همان‌گونه که گفته شد، گاز دورریز واحد آمونیاک کربن مونواکسید و کربن دی‌اکسید ندارد. هیدروژن و متان موجود در سوخت و آب اضافه شده تحت شرایط پیل در واکنش‌های اصلاح متان، انتقال آب-گاز و الکتروشیمیایی شرکت می‌کنند. طی این واکنش‌ها کربن مونواکسید، کربن دی‌اکسید و آب تولید می‌شوند. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، غلظت متان در طول پیل به صفر می‌رسد و به‌طور کامل در واکنش اصلاح متان مصرف می‌شود. در ابتدای پیل که واکنش اصلاح متان و به دنبال آن واکنش انتقال آب-گاز انجام می‌شود، غلظت هیدروژن افزایش می‌یابد. از نقطه‌ای به بعد واکنش الکتروشیمیایی غالب می‌شود و غلظت هیدروژن یک روند کاهشی را طی می‌کند. بر خلاف هیدروژن، غلظت آب ابتدا کاهش یافته سپس افزایش می‌یابد، زیرا آب تولیدی در واکنش الکتروشیمیایی از آب مصرفی در واکنش‌های اصلاح متان و انتقال آب-گاز بیش‌تر است. کربن مونواکسید که در واکنش اصلاح متان تولید می‌شود با شرکت در واکنش انتقال آب - گاز تولید کربن دی‌اکسید می‌کند. اما زمانی که غلظت متان به صفر می‌رسد، تولید کربن مونواکسید متوقف شده و دمای پیل به دلیل واکنش الکتروشیمیایی افزایش می‌یابد. بنابراین واکنش انتقال آب-گاز به سمت تولید واکنش‌دهنده‌ها پیش می‌رود و

پیل می‌شود. اگر سوخت پیل حاوی هیدروکربنی مثل متان باشد، ۷۰-۴۰ درصد از گرمای تولید شده در پیل توسط واکنش اصلاح متان درونی که یک واکنش گرماگیر است، جذب می‌شود. باقیمانده گرما را می‌توان با فرستادن هوای اضافی به داخل پیل جذب کرد. نسبت هوای اضافی از معادله‌ی (۴۵) محاسبه می‌شود:

$$d\lambda_{\text{air}} = \frac{y_{\text{O}_2}^{\circ} F_{\text{air}}^{\circ}}{jIw/4F} \quad (45)$$

روش حل معادله‌ها

شرایط ورودی پیل از جمله دما، فشار، غلظت اجزا در سوخت و هوا، پارامترهای هندسی سامانه و ویژگی‌های اجزای پیل مشخص می‌باشند. برای این‌که این سامانه قابل حل باشد سه متغیر دیگر نیز باید مشخص شوند. یکی از این متغیرها می‌تواند شدت جریان الکتریکی متوسط باشد. دو متغیر دیگر درصد سوخت مصرفی و نسبت هوای ورودی در نظر گرفته شده‌اند که با استفاده از آن‌ها شدت جریان سوخت و هوا محاسبه می‌شود. معادله‌های یاد شده از روش تفاضل متناهی حل می‌شوند و سرانجام توزیع غلظت تمام اجزاء، توزیع دما در تمام لایه‌ها، توان الکتریکی پیل و بازده پیل محاسبه می‌گردند. داده‌های مورد استفاده شامل ویژگی‌های فیزیکی، ابعاد و شرایط عملیاتی برای مدل کردن پیل سوختی بر اساس مدل استفاده شده توسط آگوار و همکاران [۲۲] در جدول ۴ آورده شده‌اند.

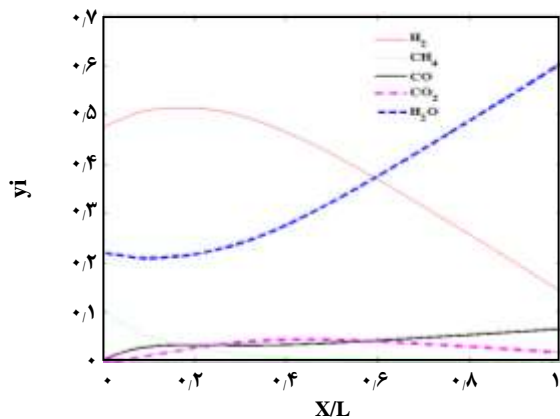
نتیجه‌ها و بحث

مسیر انجام واکنش

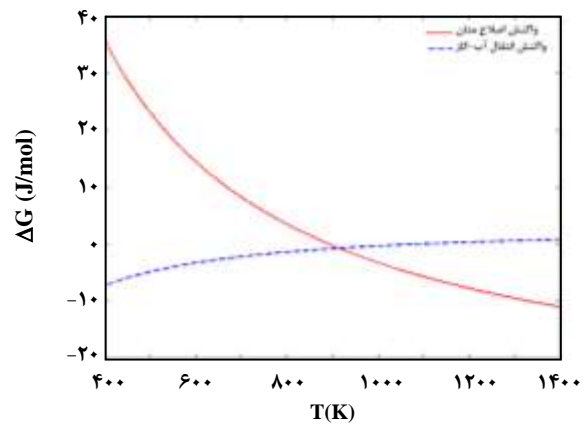
واکنش‌های اصلاح با بخار برای تولید هیدروژن از هیدروکربن‌های سبک مانند متان به شدت گرماگیر هستند. در نتیجه تغییرهای دما تاثیر شدیدی بر مسیر انجام این واکنش‌ها دارد. تغییرهای انرژی گیبس یک واکنش ابزارای مطمئن برای پیش‌بینی مسیر انجام واکنش است. به‌طوری که تغییرهای انرژی گیبس مثبت در یک دمای مشخص نشان می‌دهد که واکنش به سمت تولید واکنش‌دهنده‌ها پیش می‌رود و تغییرهای منفی آن نشان‌دهنده پیشرفت واکنش در راستای تولید فراورده‌های واکنش است. در ترکیب گاز دورریز واحد آمونیاک تنها درصدی از متان وجود دارد. بنابراین با توجه شرایط عملیاتی که در پیل سوختی وجود دارد، واکنش‌های اصلاح متان با بخار و انتقال آب-گاز

جدول ۴- ویژگی‌های فیزیکی، ابعاد و شرایط عملیاتی پیل.

مقدار	پارامتر	مقدار	پارامتر
۰٫۴	طول پیل (m) l	۸۰×۱۰^{-۲}	رسانایی الکتریکی آند، σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$) σ_a
۰٫۱	عرض پیل (m) w	$۸٫۴ \times ۱۰^{-۲}$	رسانایی الکتریکی کاتد، σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$) σ_c
۱	ارتفاع کانال سوخت (mm) τ	۲	رسانایی گرمایی PEN، k_p (J/msK)
۱	ارتفاع کانال هوا (mm) τ_a	۲۵	رسانایی گرمایی نگهدارنده، k_I (J/msK)
۵۰۰	ضخامت آند (μm) δ_{an}	۰٫۸	ضریب نشر PEN، ϵ_p
۵۰	ضخامت کاتد (μm) δ_{ca}	۰٫۱	ضریب نشر نگهدارنده، ϵ_I
۲۰	ضخامت الکترولیت (μm) δ_e	۰٫۵	شعاع خلل و فرج الکتروود، r_p (μm)
۵۰۰	ضخامت نگهدارنده (μm) δ_I	۰٫۴	تخلخل الکتروود، ϵ
۱	فشار (bar) P	۵	پیمایش الکتروود، ζ
۱۰۲۳	دمای سوخت ورودی (K) T_f^0	۸٫۵	نسبت هوای اضافی λ_{air}
۱۰۲۳	دمای هوای ورودی (K) T_a^0	۰٫۵	جریان الکتریکی متوسط (A/cm^2) j
۰٫۷۵	درصد سوخت مصرفی U_{fuel}	رسانایی الکتریکی الکترولیت، σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$) σ_e	
		$۳۳٫۴ \times ۱۰^{-۲} \exp(-۱۰٫۳ \times ۱۰^{-۲} / T)$	



شکل ۴- توزیع غلظت اجزاء در کانال سوخت.



شکل ۳- تغییرهای انرژی گیبس با دما.

کانال به جلو می‌رود، اکسیژن با سرعت ثابت در پیل نفوذ می‌کند تا به سطح مشترک کاتد الکترولیت می‌رسد و در واکنش الکتروشیمیایی شرکت می‌کند. همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، تغییرهای غلظت اکسیژن در کانال هوا به تقریب خطی است که با فرض ثابت بودن شدت جریان متوسط در طول پیل به طور کامل توجیه پذیر است. تغییرهای کمی که در شیب خط غلظت اکسیژن در کانال هوا دیده می‌شود، مربوط به تغییر

غلظت کربن مونواکسید افزایش و غلظت کربن دی‌اکسید کاهش می‌یابد. آرگون و نیتروژن موجود در سوخت در واکنش‌ها شرکت نمی‌کنند. بنابراین غلظت آن‌ها تغییر نمی‌کند.

توزیع غلظت در کانال هوا

اکسیژن با غلظتی معادل غلظت اکسیژن هوا وارد پیل می‌شود و در مجاورت سطح کاتد قرار می‌گیرد. همچنان که هوا در امتداد

ضریب نفوذ اکسیژن با دماست. غلظت نیتروژن موجود در هوا ثابت می‌ماند. زیرا در واکنش الکتروشیمیایی شرکت نمی‌کند.

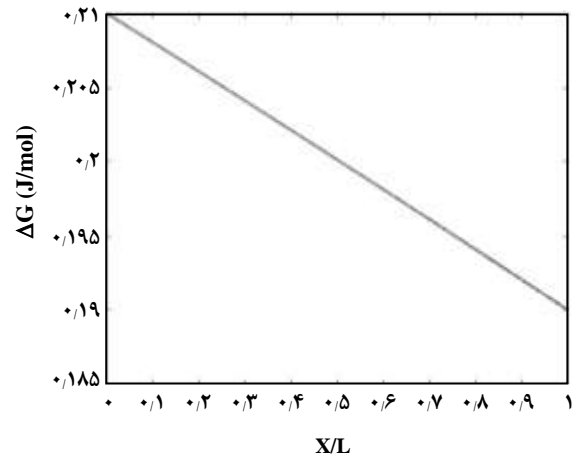
توزیع دما

در شکل ۶ توزیع دما در کانال سوخت، کانال هوا و ساختار جامد پیل از جمله PEN و نگهدارنده نشان داده شده است. در این مدل گاز دورریز بدون آمونیاک با دمای 1023 K وارد پیل می‌شود. واکنش‌های اصلاح متان، انتقال آب-گاز و الکتروشیمیایی درون پیل انجام می‌شوند. در ناحیه‌ی ورودی پیل، به دلیل سرعت بالای شروع واکنش گرماگیر اصلاح متان، یک افت دما دیده می‌شود. با کم شدن غلظت متان سرعت واکنش اصلاح متان از واکنش الکتروشیمیایی کم‌تر می‌شود در نتیجه دمای مخلوط گازی افزایش می‌یابد. همین افزایش دما در ساختار جامد پیل و کانال هوا نیز دیده می‌شود. با ثابت در نظر گرفتن جریان الکتریکی متوسط، سرعت واکنش الکتروشیمیایی تغییر نمی‌کند و روند افزایش دما تا انتهای پیل ادامه می‌یابد. هوا با دمای 1023 K (همدمای با سوخت ورودی) وارد می‌شود و همان‌گونه که در شکل نیز دیده می‌شود تغییرهایی همانند با کانال سوخت دارد. در اینجا نسبت هوای گرم ورودی به میزان هوای مصرفی $8/5$ برابر در نظر گرفته شده است که به منظور جذب درصدی از گرمای تولیدی در پیل و کنترل دمای سامانه‌ی پیل سوختی می‌باشد. از آنجایی که ضخامت لایه‌های پیل کم است و لایه‌ها ضرایب رسانایی گرمایی نزدیک به یکدیگر دارند، توزیع دما در ساختار جامد روندی به تقریب همانند با دمای کانال سوخت و هوا دارد.

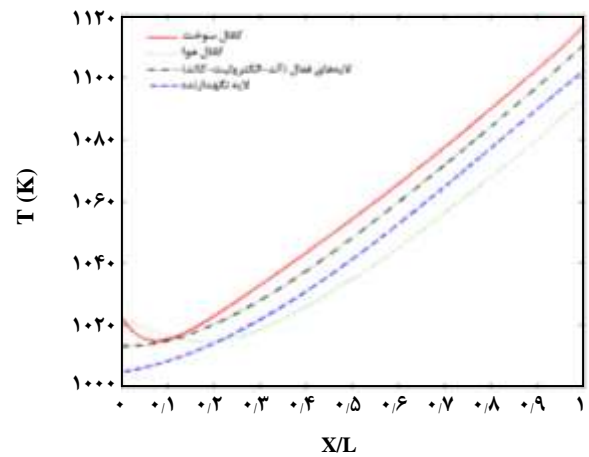
ارزیابی عملکرد پیل

ولتاژ تولیدی

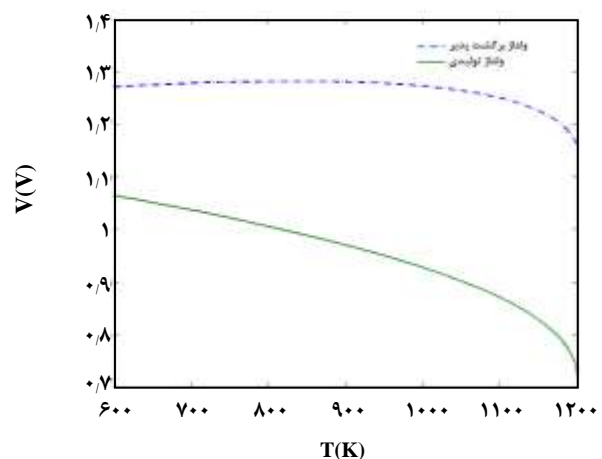
ولتاژ بازگشت‌پذیر نرنست و ولتاژ تولیدی در پیل، وابسته به تغییرهای انرژی گیس و واکنش و توزیع غلظت در لایه‌های پیل هستند. از طرفی تغییرهای انرژی گیس و واکنش، تابعی از دما می‌باشد. بدین صورت با افزایش دما انرژی گیس و واکنش کاهش می‌یابد. بنابراین همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، با افزایش دما ولتاژ کاهش می‌یابد. در نتیجه روند تغییرهای توزیع ولتاژ که در شکل ۸ نشان داده شده است، عکس روند تغییرهای توزیع دما در ساختار جامد پیل است و ولتاژ بازگشت‌پذیر نرنست و ولتاژ تولیدی در طول پیل کاهش می‌یابند. همان‌گونه که گفته شد، ولتاژ تولیدی پیل به دلیل مقاومت اجزای پیل از ولتاژ بازگشت‌پذیر کم‌تر است.



شکل ۵ - توزیع غلظت اکسیژن در کانال هوا.



شکل ۶ - توزیع دما در کانال‌ها و لایه‌های پیل سوختی.



شکل ۷ - روند تغییر ولتاژ با دما.

اگرچه مقاومت اهمی با افزایش دما کاهش می‌یابد اما اثر افزایش دما بر افزایش افت پتانسیل اکتیواسیون و غلظتی غالب است. بنابراین روند کاهش ولتاژ تولیدی پیل شیب شدیدتری نسبت به ولتاژ نرنست دارد.

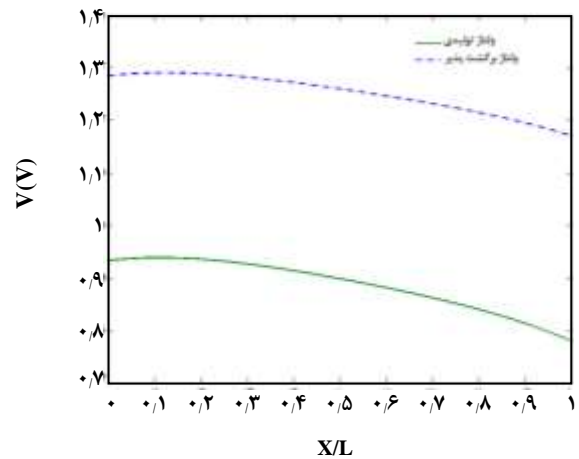
با توجه به شکل ۹ ولتاژ تولیدی پیل با افزایش جریان الکتریکی به دلیل افزایش افت پتانسیل‌ها کاهش می‌یابد. روند افزایشی هر یک از افت پتانسیل‌ها در شکل ۱۰ نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود در جریان‌های پایین تأثیر افت پتانسیل اکتیواسیون بیش‌تر از سایر افت‌هاست. با بالا رفتن جریان شیب منحنی افت پتانسیل فعال‌سازی کاهش می‌یابد. در حالی که شیب منحنی افت پتانسیل غلظتی افزایش می‌یابد. بنابراین تأثیر آن در جریان‌های بالاتر بیش‌تر است. با افزایش جریان، واکنش الکتروشیمیایی سرعت می‌یابد که این امر باعث بالا رفتن دمای پیل می‌شود. از آنجایی که با افزایش دمای پیل رسانایی الکتریکی الکترولیت و الکترودها بالا می‌رود، بنابراین مقاومت اهمی در جریان‌های بالا یک روند کاهشی دارد.

توان و بازده الکتریکی پیل

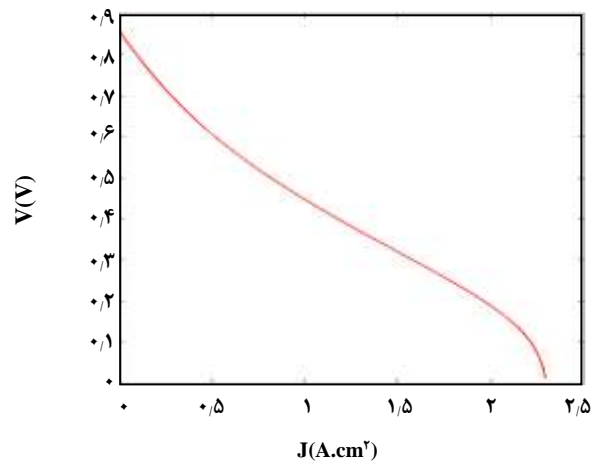
توان و بازده پیل سوختی مدل شده با خوراک گاز دورریز آمونیاک در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است، توان الکتریکی ابتدا یک روند افزایشی دارد سپس در جریان الکتریکی $1/8 \text{ A/cm}^2$ رو به کاهش می‌نهد زیرا در جریان‌های بالاتر تأثیر افت پتانسیل‌ها بیش‌تر می‌شود و روند کاهشی ولتاژ بر افزایش جریان غالب می‌شود. بنابراین بهتر است که پیل در جریان متوسطی کمتر از $1/8 \text{ A/cm}^2$ کار کند. با افزایش جریان الکتریکی شدت جریان سوخت ورودی به پیل افزایش می‌یابد. بنابراین بازده پیل که یک رابطه‌ی عکس با شدت جریان سوخت دارد به‌طور پیوسته کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

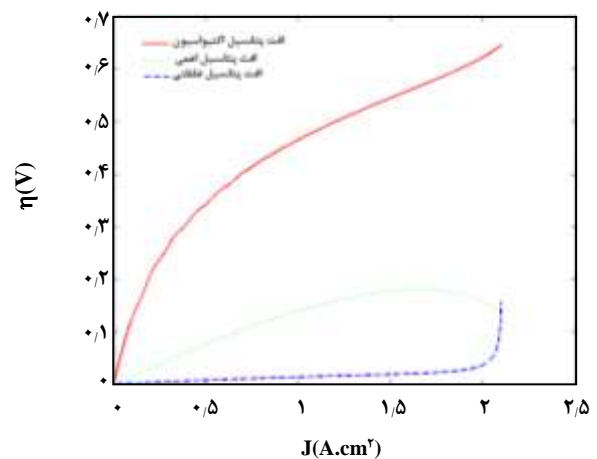
گازهای دورریز صنایع نفت، گاز و پتروشیمی شامل انواع گازهای گلخانه‌ای و آلاینده‌های زیست محیطی هستند که با جلوگیری از انتشار آن‌ها به جو می‌توان سطح گازهای گلخانه‌ای در جو و آلودگی محیط زیست را کنترل کرد. یکی از روش‌های جلوگیری از انتشار این گازها به جو، به‌کارگیری آن‌ها برای تولید انرژی بیش‌تر است. در این پژوهش گاز دورریز آمونیاک به جای سوزانده شدن در مشعل، به‌طور مستقیم به پیل سوختی فرستاده می‌شود



شکل ۸ - توزیع ولتاژ در طول پیل.

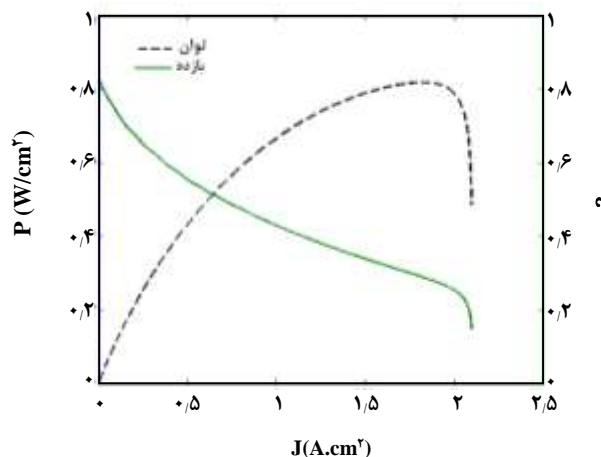


شکل ۹ - تغییرهای ولتاژ با جریان الکتریکی.



شکل ۱۰ - تغییرهای افت پتانسیل‌ها با جریان الکتریکی.

و افزون بر کاهش آلودگی زیست محیطی، بیش تر از ۱۷ مگاوات برق تولید می‌کند. سوختی که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است، سوختی است که دارای درصد بالایی هیدروژن و درصدی متان است، بنابراین نه تنها خطر تشکیل رسوب کربن وجود ندارد بلکه نیازی به انجام اصلاح متان خارجی نیز نیست. گاز دور ریز واحد آمونیاک که از واحد آمونیاک زدایی خارج می‌شود با درصدی آب ترکیب می‌شود و به‌عنوان سوخت به طور مستقیم وارد پیل سوختی می‌شود. همان‌گونه که در بخش نتیجه‌ها نشان داده شده با در نظر گرفتن شدت جریان الکتریکی متوسط $0.5 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ توانی برابر با $0.43 \text{ (W/cm}^2\text{)}$ تولید می‌شود که در این حالت بازدهی پیل برابر ۵۵٪ است. در این شرایط خروجی سامانه دارای ۶۳٪ آب، ۱٪ دی‌اکسید کربن و ۶٪ کربن مونواکسید است.



شکل ۱۱ - تغییرهای توان و بازده الکتریکی پیل با جریان الکتریکی.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۸/۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۲۲

مراجع

- [۱] وافری، بهزاد؛ کرمی، حمیدرضا؛ کریمی، غلامرضا؛ مدل‌سازی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب در راکتور غشایی پالادیم - نقره برای تولید هیدروژن خالص، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۰: ۲۵ تا ۳۷ (۱۳۹۰).
- [۲] باقری، مهدی؛ فاطمی، شهره؛ تیراندازی، بهنام؛ غنی‌یاری بنیس، سعید؛ بهینه‌سازی کوره و راکتور لوله‌ای صنعتی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار با استفاده از الگوریتم ژنتیک، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۲۸: ۴۹ تا ۶۳ (۱۳۸۸).
- [۳] مشکانی، فرشته؛ رضایی، مهران؛ تولید هیدروژن با استفاده از فرایند انتقال آب - گاز بر روی نانوکاتالیست‌های فلزهای نجیب بر پایه آلومینیوم اکسید پایدار شده با منیزیم اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۵: ۷۷ تا ۸۶ (۱۳۹۵).
- [۴] خواجه نوری، مسعود؛ رضایی، مهران؛ مشکانی، فرشته؛ بررسی تأثیر مواد فعال سطحی بر ساختار و فعالیت کاتالیست نیکل بر پایه منیزیم اکسید در فرایند ریفرمینگ خشک متان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۵: ۷۱ تا ۸۱ (۱۳۹۵).
- [5] Edlund D.J., Pledger W.A., Catalytic Platinum-Based Membrane Reactor for Removal of H₂S from Natural Gas Streams, *Journal of Membrane Science*, **94**: 111-119 (1994).
- [6] Ohashi H., Ohya H., Aihara M., Negishi Y., Semenova S.I., Hydrogen Production from Hydrogen Sulfide Using Membrane Reactor Integrated with Porous Membrane Having Thermal and Corrosion Resistance, *Journal of Membrane Science*, **146**: 39-52 (1998).

- [7] Gobina E.N., Oklany J.S., Houghes R., [Elimination of Ammonia from Coal Gasification Streams by Using a Catalytic Membrane Reactor](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **34**: 3777-3783 (1995).
- [8] Temkin M., Pyzhev V., [Kinetics of the Synthesis of Ammonia on Promoted Ion Catalysts](#), *Acta Physicochim*, **12**: 327-356 (1940).
- [9] Harrison R.H., Kobe K.A., [Thermodynamics of Ammonia Synthesis and Oxidation](#), *Chemical Engineering Progress*, **49**: 349-353 (1953).
- [10] Rahimpour M.R., Asgari A., [Modeling and Simulation of Ammonia Removal from Purge Gases of Ammonia Plants Using a Catalytic Pd–Ag Membrane Reactor](#), *Journal of Hazardous Materials*, **153**: 557-565 (2008).
- [11] Rahimpour M.R., Asgari A., [Production of Hydrogen from Purge Gases of Ammonia Plants in a Catalytic Hydrogen-Permselective Membrane Reactor](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**: 5795-5802 (2009).
- [12] Rahimpour M.R., Jokar S.M., [Feasibility of Flare Gas Reformation to Practical Energy in Farashband Gas Refinery: No Gas Flaring](#), *Journal of Hazardous Materials*, **209**: 204-217 (2012).
- [13] Rahimpour M.R., Jamshidnejad Z., Jokar S.M., Karimi G., Ghorbani A., Mohammadi A.H., [A Comparative Study of Three Different Methods for Flare Gas Recovery of Asalooey Gas Refinery](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **4**: 17-28 (2012).
- [14] Fazeli A., Khodadadi A.A., Mortazav Y., Manafi H., [Cyclic Regeneration of Cu/ZnO/Al₂O₃ Nano Crystalline Catalyst of Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production in a Micro-Fixed-Bed Reactor](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **23**: 45-59 (2013).
- [15] Fazeli A., Fatemi S., Mahdavian M., Ghaee A., [Mathematical Modeling of an Industrial Naphtha Reformer with Three Adiabatic Reactors in Series](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **28**: 97-102 (2009).
- [16] Mohammadikhah R., Zahedi Abghari S., Ganji H., Ahmadi Marvast M., [Improvement of Hydrodynamics Performance of Naphtha Catalytic Reforming Reactors Using CFD](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **33**: 63-76 (2014).
- [17] Eg and G Technical services. Inc. [Fuel Cell HANDBOOK](#), 2004.
- [18] Yakabe H., Ogiwara T., Hishinuma M., Yasuda I., [3-D Model Calculation for Planar SOFC](#), *Journal of Power Sources*, **102**: 144-154 (2001).
- [19] Chan S.H., Khor K.A., Xia Z.T., [A Complete Polarization Model of a Solid Oxide Fuel Cell and Its Sensitivity to the Change of Cell Component Thickness](#), *Journal of Power Sources*, **93**: 130-140 (2001).
- [20] Peters R., Dahl R., Kluttigen U., Palm C., Stolten D., [Internal Reforming of Methane in Solid Oxide Fuel Cell Systems](#), *Journal of Power Sources*, **106**: 238-244 (2002).
- [21] Li P.W., Chyu M.K., [Simulation of the Chemical/Electrochemical Reactions and Heat/Mass Transfer for a Tubular SOFC in a Stack](#), *Journal of Power Sources*, **124**: 487-498 (2003).

- [22] Aguiar P., Adjiman C.S., Brandon N.P., [Anode-Supported Intermediate Temperature Direct Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell. I: Model - Bases Steady - State Performance](#), *Journal of Power Sources*, **138**: 120-136 (2004).
- [23] Saadatjou1 N., Jafari A., Sahebde1far S., [Synthesis and Characterization of Ru/Al₂O₃ Nanocatalyst for Ammonia Synthesis](#), *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering (IJCCE)*, **34**: 1-9 (2015).
- [24] Hofmann P., Panopoulos K.D., Fryda L.E., Kakaras E., [Comparison between Two Methane Reforming Models Applied to a Quasi-Two-Dimensional Planar Solid Oxide Fuel Cell Model](#), *Energy*, **34**: 2151-2157 (2009).
- [25] Haberman B.A., Young J.B., [Three-Dimensional Simulation of Chemically Reacting Gas Flows in the Porous Support Structure of an Integrated -Planar Solid Oxide Fuel Cell](#), *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **47**: 3617-3629 (2004).
- [26] Smith J.M., Van Ness H.C., Abbot M.M., "Chemical Engineering Thermodynamics", New York: McGraw Hill, Inc, (1996).
- [27] Hajimolana S.A., Hussain M.A., Wan Daud M.W.A., Soroush M., Shamiri A., [Mathematical Modeling of Solid Oxide Fuel Cells: A Review](#), *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **15**: 1893-1917 (2011).
- [28] Patcharavorachot Y., Peangjuntuek W., Assabumrungrat S., Arpornwichanop A., [Performance Evaluation of Combined Solid Oxide Fuel Cells with Different Electrolytes](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 4301-4310 (2010).
- [29] Treybal R.E., "Mass-Transfer Operations", New York: McGraw Hill Inc, (1980).
- [30] Perry R.H., Green D.W., "Perry's Chemical Engineering Handbook", 7th ed., New York, (1997).