

# การจำลองกระบวนการผลิตไฟฟ้าคาร์บอนต่ำ ด้วยระบบเซลล์ออกไซด์แข็งที่ผันกลับได้

## Simulation of Low-carbon Power Generation with Reversible Solid Oxide Fuel Cell (RSOFC) System

ฐิติมาภรณ์ คำภีระ, อภิษฎา เกษสุวรรณ และวรณี มังคละศิริ\*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

จิตติ มังคละศิริ

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ อุทยานวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Thitimaporn Khampeera, Aphichaya Kessuwan and Woranee Mungkalasiri\*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University,

Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Jitti Mungkalasiri

National Metal and Materials Technology Center, Thailand Science Park,

Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไฟฟ้าด้วยระบบไตรรีฟอร์มมิ่งร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (tri-reforming with SOFC) โดยใช้น้ำเสียจากโรงงานน้ำตาล แต่ในกระบวนการผลิตพลังงานนั้นจะมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) เกิดขึ้นด้วย ซึ่งส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต้องการลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ผันกลับได้ (reversible solid oxide fuel cell, RSOFC) ซึ่งในการดำเนินงานของระบบ RSOFC ประกอบด้วย 4 กระบวนการ ได้แก่ กระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง (tri-reforming) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (SOFC) อิเล็กโทรไลเซอร์แบบออกไซด์แข็ง (SOEC) และกระบวนการเมทานชั่น (methanation) งานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม Aspen Plus 9.0 ในการจำลองกระบวนการสำหรับศึกษาหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของแต่ละกระบวนการเพื่อให้ระบบ RSOFC ผลิตไฟฟ้าได้มากที่สุดและปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์น้อยที่สุด ผลการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของการดำเนินงานในระบบ

RSOFC สามารถผลิตไฟฟ้าได้มากที่สุดที่ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า  $6489.56 \text{ W/m}^2$  และเมื่อเปรียบเทียบกับระบบ tri-reforming with SOFC พบว่าสามารถผลิตไฟฟ้าได้ในปริมาณใกล้เคียงกัน และปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกจากระบบ tri-reforming with SOFC มีค่า  $1602.84 \text{ kg/hr}$  ขณะที่ระบบ RSOFC จะปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณเพียง  $1206.11 \text{ kg/hr}$  ซึ่งระบบ RSOFC สามารถลด  $\text{CO}_2$  ถึง  $24.75 \%$  อย่างไรก็ตาม กระบวนการ SOEC จำเป็นต้องใช้พลังงานไฟฟ้าในการดำเนินงานเป็นปริมาณมาก ดังนั้นควรมีการพิจารณาความคุ้มค่าทางด้านพลังงานของระบบร่วมด้วย

**คำสำคัญ :** การจำลองกระบวนการ; การลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์; เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง; เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ผันกลับได้; อิเล็กโทรไลเซอร์แบบออกไซด์แข็ง

## Abstract

This research studies the generation of electricity from tri-reforming with the SOFC system by using wastewater from sugar industry as feedstock. However, this system releases carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), which is the main cause of global warming. Thus, this study aims to reduce  $\text{CO}_2$  by using the reversible solid oxide fuel cell (RSOFC). The RSOFC system includes four main processes: tri-reforming, SOFC, solid oxide electrolyser cell (SOEC) and methanation. The RSOFC system was performed by using Aspen Plus v.9.0. The objective was to study the optimal operating conditions of each process in order to generate the maximum electricity with a minimum of  $\text{CO}_2$  emission. The results of the RSOFC system showed that the electrical power density was  $6489.56 \text{ W/m}^2$ , which similarly when compared with tri-reforming with the SOFC system. Moreover,  $\text{CO}_2$  released from tri-reforming with the SOFC system was  $1602.84 \text{ kg/hr}$ , while the RSOFC system released  $1206.11 \text{ kg/hr}$  of  $\text{CO}_2$ . Thus, the RSOFC system potentially reduced  $\text{CO}_2$  emission by  $24.75 \%$ . However, high electric power was needed in the SOEC process. Thus, the process should be carefully considered in energy efficiency aspect.

**Keywords:** carbon dioxide reduction; process simulation; reversible solid oxide fuel cell (RSOFC); solid oxide electrolyzer cell (SOEC); solid oxide fuel cell (SOFC)

## 1. บทนำ

ปัจจุบันแนวโน้มเศรษฐกิจโลกขยายตัวเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ภาพรวมเศรษฐกิจไทยมีแนวโน้มที่เติบโตขึ้นและมีการขยายตัวของผลิตภัณฑ์มวลรวมในประเทศ [1,2] ส่งผลให้ความต้องการใช้ไฟฟ้าและพลังงานมีค่าเพิ่มสูงขึ้นด้วย ข้อมูลการประมาณความ

ต้องการพลังงานระยะยาวพบว่าการใช้พลังงานในแต่ ละปีมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น [3] ซึ่งพลังงานส่วนใหญ่ที่ใช้ เป็นพลังงานที่ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ การผลิต ไฟฟ้าที่เพิ่มมากขึ้นนี้จึงส่งผลให้พลังงานฟอสซิลถูกขุด ขึ้นมาใช้อย่างรวดเร็ว อีกทั้งการผลิตไฟฟ้าก่อให้เกิด มลพิษในด้านต่าง ๆ และการเผาไหม้เชื้อเพลิงยัง

ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน จึงส่งผลให้มีความต้องการพลังงานด้านอื่นที่มีความยั่งยืนและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ได้แก่ พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานชีวมวล เซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น [4]

การผลิตไฟฟ้าโดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นการลดมลพิษต่าง ๆ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นพลังงานสะอาดหากใช้เชื้อเพลิงหลักเป็นไฮโดรเจน แต่ถ้าใช้เชื้อเพลิงที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนก็จะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ซึ่งก่อให้เกิดภาวะโลกร้อนได้ ประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงจำแนกโดยพิจารณาจากสารอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ ซึ่งช่วงอุณหภูมิของการทำงานจะต่างกัน รวมถึงใช้เชื้อเพลิงต่างกัน ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดจึงเหมาะกับการใช้งานที่ต่างกัน [5] โดยเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (solid oxide fuel cell, SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ในการผลิตไฟฟ้าซึ่งมีประสิทธิภาพสูง แต่ต้องดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง [6]

อิเล็กโทรไลเซอร์ (electrolyzer) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการอิเล็กโทรไลซิส ซึ่งเป็นกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่ให้ประสิทธิภาพสูงและสามารถผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งมีหลักการทำงานย้อนกลับกับเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้พลังงานไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยา อิเล็กโทรไลเซอร์แบบออกไซด์แข็ง (solid oxide electrolyzer cell, SOEC) เป็นอิเล็กโทรไลเซอร์ที่ให้ประสิทธิภาพสูงกว่าอิเล็กโทรไลเซอร์ชนิดอื่น เนื่องจากทำงานที่อุณหภูมิสูงจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ดี นอกจากนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ (synthesis gas) โดยใช้ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับไอน้ำได้ [7]

ระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ผันกลับได้ (reversible solid oxide fuel cell, RSOFC) เป็นการทำงานร่วมกันระหว่างกระบวนการไตรรีฟอร์ม

มิง (tri-reforming) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (SOFC) อิเล็กโทรไลเซอร์แบบออกไซด์แข็ง (SOEC) และกระบวนการเมทาเนชัน (methanation) ซึ่งระบบนี้สามารถผลิตไฟฟ้าจากการทำงานร่วมกันของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงและเซลล์เชื้อเพลิง SOFC แต่สามารถลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่สิ่งแวดล้อม เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง SOFC จะนำไปใช้ผลิตเป็นแก๊สสังเคราะห์ด้วย SOEC จากนั้นกระบวนการเมทาเนชันจะเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ให้เป็นมีเทน ซึ่งสามารถใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงสำหรับผลิตไฟฟ้า นอกจากนี้งานวิจัยของ Maximilian และคณะ [8] Yang และคณะ [9] และ Mottaghizadeh และคณะ [10] กล่าวว่าระบบ RSOFC เป็นระบบที่สามารถผลิตไฟฟ้าและยังสามารถเก็บพลังงานในระบบเดียวกัน โดยระบบนี้จะมีการดำเนินงานหลัก 2 คือ เซลล์เชื้อเพลิง และอิเล็กโทรไลซิส ซึ่งระบบ RSOFC นี้เป็นที่นิยมใช้ในการผลิตและจัดเก็บพลังงานที่เกิดจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน (renewable energy) เนื่องจากพลังงานหมุนเวียนมีความไม่แน่นอน ดังนั้นการจัดเก็บพลังงานไฟฟ้า (electrical energy storage) จะช่วยเพิ่มเสถียรภาพของระบบส่งจ่ายกำลังไฟฟ้าและคุณภาพของแรงดันไฟฟ้าได้

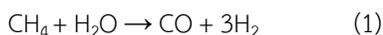
ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาและจำลองระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งแบบผันกลับได้ (RSOFC) โดยใช้โปรแกรม Aspen Plus 9.0 เพื่อศึกษาหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมในการผลิตไฟฟ้าสูงสุดร่วมกับการลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังเปรียบเทียบปริมาณไฟฟ้าที่ผลิตได้และปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยระหว่างระบบไตรรีฟอร์มมิงร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (tri-reforming with SOFC) และระบบ RSOFC ด้วย

## 2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 กระบวนการไตรรีฟอร์มมิง

เป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปก๊าซชีวภาพ (น้ำเสีย) ให้เป็นแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจน โดยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงเกิดจากการรวมปฏิกิริยาอุณหภูมิความร้อน คือ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (สมการ 1) และ กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (สมการ 2) กับปฏิกิริยาคายความร้อน คือ กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (สมการ 3 และ 4) ซึ่งมีวัตถุประสงค์หลักเพื่อผลิตไฮโดรเจน โดยมีรายละเอียด [11,12] ดังนี้

2.1.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (steam reforming) เป็นกระบวนการที่ป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบเพื่อทำปฏิกิริยากับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในสถานะแก๊ส



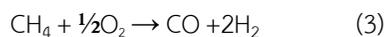
$$\Delta H = 206.3 \text{ KJ}$$

2.1.2 กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide reforming หรือ dry reforming) เป็นกระบวนการที่ใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้น โดยข้อดี คือ ช่วยลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดภาวะโลกร้อน



$$\Delta H = 247.3 \text{ KJ}$$

2.1.3 กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) ข้อดีของกระบวนการนี้ คือ ไม่จำเป็นต้องป้อนพลังงานจากภายนอก เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อน ทำให้เกิดพลังงานขึ้นภายในระบบ แต่ข้อจำกัดของกระบวนการนี้ คือ ปริมาณก๊าซออกซิเจนที่ป้อนเข้าสู่ระบบต้องไม่สูงจนเกินไป เนื่องจากก๊าซออกซิเจนที่เหลือจากกระบวนการจะกลับมาทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนได้ผลิตภัณฑ์ คือ ไอน้ำ ทำให้สูญเสียก๊าซไฮโดรเจน

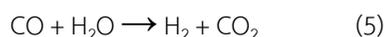


$$\Delta H = -35.6 \text{ KJ}$$



$$\Delta H = -880 \text{ KJ}$$

นอกจากนี้ในกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงจะเกิดปฏิกิริยา water gas shift (ตั้งสมการ 5) ขึ้นด้วย ซึ่งส่งผลให้มีปริมาณก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น

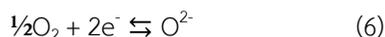


$$\Delta H = -41 \text{ KJ}$$

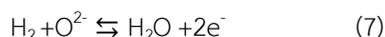
### 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

องค์ประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (SOFC) เป็นวัสดุเซรามิกเกือบทั้งหมด โครงสร้างประกอบด้วยขั้วแอโนดและแคโทดที่แยกออกจากกันโดยอิเล็กโทรไลต์ มีอุณหภูมิในการทำงานสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส ซึ่งปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง SOFC มีดังนี้ [5]

#### 2.2.1 ปฏิกิริยาสำหรับขั้วแคโทด



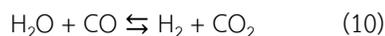
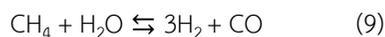
#### 2.2.2 ปฏิกิริยาสำหรับขั้วแอโนด



#### 2.2.3 ปฏิกิริยารวม



หากเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้มีองค์ประกอบของมีเทนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาที่ด้านแคโทด ดังปฏิกิริยาด้านล่าง ส่งผลให้มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้น [13]



### 2.3 อิเล็กโทรไลเซอร์แบบออกไซด์แข็ง

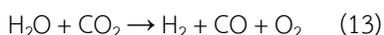
อิเล็กโทรไลเซอร์เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการอิเล็กโทรไลซิส ซึ่งเป็นกระบวนการผลิตไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพสูงและสามารถผลิต

ไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยมีหลักการทำงานย้อนกลับกับเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งจะมีการใช้พลังงานไฟฟ้าในการเกิดปฏิกิริยา โดยโมเลกุลของน้ำจะถูกแยกออกเป็นไฮโดรเจนและออกซิเจน

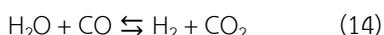
โดยปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสจะเกิดขึ้น 2 ปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาการแยกน้ำด้วยไฟฟ้า (H<sub>2</sub>O electrolysis) และปฏิกิริยาการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยไฟฟ้า (CO<sub>2</sub> electrolysis) [14] ดังแสดงในสมการ



ปฏิกิริยารวม



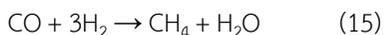
นอกจากเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีที่กล่าวข้างต้นแล้ว ยังเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับของ water-gas shift ในชั่วแคโทดด้วย



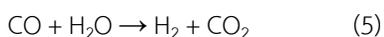
## 2.4 กระบวนการเมทาเนชัน

2.4.1 ปฏิกิริยาการเกิดมีเทนของคาร์บอนมอนอกไซด์ (syngas methanation)

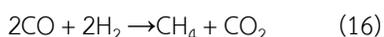
เมื่อน้ำเกิดจากปฏิกิริยา (15) จะทำให้เกิดปฏิกิริยา water gas shift (5) ทำให้สัดส่วนของ H<sub>2</sub>/CO ในเครื่องปฏิกรณ์เปลี่ยนไป และเมื่อรวมปฏิกิริยา water gas shift (5) เข้ากับปฏิกิริยา (15) จะได้ปฏิกิริยา (16) ที่สามารถผลิตมีเทน [15] และหากสถานะที่ทำให้ปฏิกิริยามีความดันสูงและอุณหภูมิต่ำจะทำให้เกิดเขม่าดำ



$$\Delta H = -206 \text{ KJ}$$



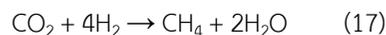
$$\Delta H = -41 \text{ KJ}$$



$$\Delta H = -247 \text{ KJ}$$

2.4.2 ปฏิกิริยาการเกิดมีเทนของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub> methanation)

มีเทนสามารถเกิดขึ้นได้อีกวิธี โดยทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์ ดังปฏิกิริยา



$$\Delta H = -165 \text{ KJ}$$

## 2.5 ระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ผันกลับได้

ระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ผันกลับได้ (RSOFC) เป็นการทำงานร่วมกันระหว่างกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง เซลล์เชื้อเพลิงชนิด SOFC อิเล็กโทรไลเซอร์แบบออกไซด์แข็ง (SOEC) และกระบวนการเมทาเนชัน ซึ่งระบบ RSOFC สามารถผลิตไฟฟ้าจากระบบ tri-reforming with SOFC อีกทั้งยังสามารถลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่สิ่งแวดล้อม เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิง SOFC จะนำไปผลิตเป็นแก๊สสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ SOEC (เนื่องจากกระบวนการ SOEC เป็นการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำหรือสารเคมี เช่น แก๊สสังเคราะห์จากสารผสมระหว่างน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยทำงานร่วมกับแหล่งพลังงานอื่น [7]) จากนั้นกระบวนการเมทาเนชันจะเปลี่ยนแก๊สสังเคราะห์ให้เป็นมีเทน ซึ่งสามารถใช้เป็นแหล่งเชื้อเพลิงสำหรับผลิตไฟฟ้าได้โดยไม่ต้องเติมสารตั้งต้น (เชื้อเพลิง) เข้าสู่ระบบ

## 3. วิธีการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาด้วยการจำลองกระบวนการบนโปรแกรม Aspen Plus 9.0 โดยใช้ น้ำเสียจากโรงงานน้ำตาล ซึ่งมีองค์ประกอบของมีเทน 75 % และ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 25 % [16] โดยมีอัตราการไหลโดยโมลเป็น 36.42 kmol/hr [17] เข้าสู่กระบวนการไตรรีฟอร์มมิงเพื่อผลิตไฮโดรเจน ซึ่งมีการเติมน้ำ

และอากาศร่วมด้วย โดยกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สผสมที่มีไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลัก จากนั้นสายขาคอกทั้งหมดจะเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง SOFC เพื่อผลิตไฟฟ้า ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของไฮโดรเจนและออกซิเจน ทำให้เกิดไอน้ำออกมาในปริมาณมาก นอกจากนี้ยังมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ปล่อยออกมาด้วย เรียกการทำงานร่วมกันของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิง SOFC ว่าระบบ tri-reforming with SOFC ดังแสดงในรูปที่ 1

งานวิจัยนี้ศึกษาหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของระบบ RSOFC สำหรับการผลิตไฟฟ้าให้ได้มากที่สุดและลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการเชื่อมต่อกระบวนการ SOEC เข้ากับเซลล์เชื้อเพลิง SOFC เนื่องจากกระบวนการ SOEC จะนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาจากเซลล์เชื้อเพลิง SOFC มาเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีระหว่างก๊าซ

คาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำ เพื่อใช้ในการผลิตแก๊สสังเคราะห์ (ไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์) จากนั้นแก๊สสังเคราะห์ที่ออกมาทั้งหมดจะเข้าสู่กระบวนการเมทาเนชัน ซึ่งเกิดปฏิกิริยาการเกิดมีเทนของคาร์บอนมอนอกไซด์ ทำให้ผลิตมีเทนและน้ำออกมา โดยมีเทนสามารถเก็บไว้เป็นแหล่งพลังงานในรูปของ energy storage ทำให้ไม่ต้องใช้ก๊าซชีวภาพ (น้ำเสีย) จากแหล่งภายนอกเพิ่มเติม ซึ่งสามารถเรียก 4 กระบวนการข้างต้นรวมกันว่าระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ผันกลับได้ หรือระบบ RSOFC ดังแสดงในรูปที่ 2 จากนั้นมีเทนจะเข้าสู่กระบวนการไตรรีฟอร์มมิงอีกครั้ง และแก๊สผสมจะเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง SOFC เป็นลำดับสุดท้ายเพื่อผลิตไฟฟ้า ซึ่งงานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อค่ากำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้และปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยตัวแปรที่ศึกษาในแต่ละกระบวนการแสดงดังตารางที่ 1

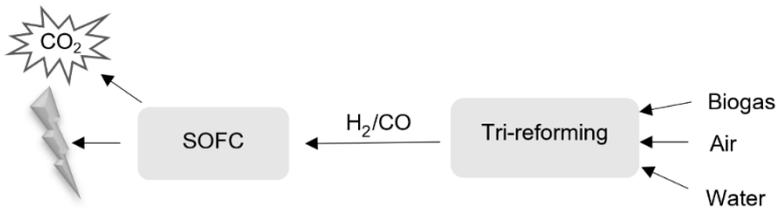


Figure 1 Process diagram of tri-reforming with SOFC system

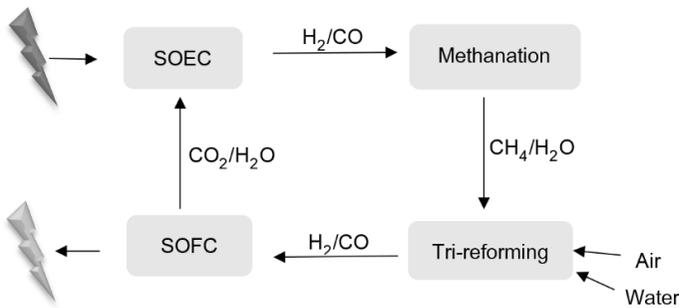
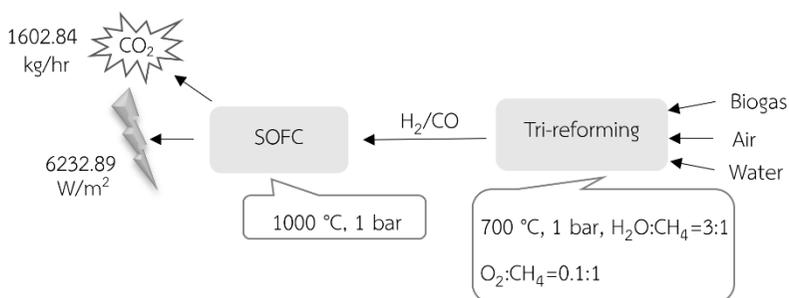


Figure 2 Process diagram of reversible solid oxide fuel cell (RSOFC) system

**Table 1** Parameters and operating conditions of reversible solid oxide fuel cell (RSOFC) system

Parameters	Range of operating conditions
Tri-reforming temperature (°C) [18]	200-1200
O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> at tri-reforming [18]	0.1-1
H <sub>2</sub> O:CH <sub>4</sub> at tri-reforming [18]	0.1-3
SOFC temperature (°C) [19-20]	700-1,000
SOEC temperature (°C) [21-23]	500-1,000
Methanation temperature (°C) [24-25]	140-500
Methanation pressure (bar) [24-25]	1-20



**Figure 3** Optimal operating conditions of tri-reforming with the SOFC system

#### 4. ผลการวิจัย

##### 4.1 ผลการจำลองกระบวนการเพื่อหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของระบบ tri-reforming with SOFC

ผลการศึกษาด้วยการจำลองกระบวนการเพื่อหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่สามารถผลิตไฟฟ้าได้มากที่สุดแสดงได้ดังรูปที่ 3 โดยสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงคือ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ค่าอัตราส่วนระหว่างไอน้ำต่อมีเทนมีค่า 3:1 ค่าอัตราส่วนระหว่างออกซิเจนต่อมีเทนมีค่า 0.1:1 และสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของเซลล์เชื้อเพลิง SOFC คือ อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ผลการดำเนินงานที่สภาวะดังกล่าวพบว่า

ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิง SOFC ผลิตได้มีค่า 6,232.89 W/m<sup>2</sup> และมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ออกจากระบบเป็นปริมาณ 1,602.84 kg/hr

##### 4.2 ผลการจำลองกระบวนการเพื่อหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของระบบ RSOFC

เนื่องจากการผลิตไฟฟ้าจากการทำงานของระบบ tri-reforming with SOFC มีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาเป็นจำนวนมาก ซึ่งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลทำให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษารูปแบบการดำเนินงานที่สามารถลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยระบบ RSOFC โดยผลการศึกษาหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของระบบ RSOFC นี้ สามารถแสดง

รายละเอียดในรูปแบบที่ 4 โดยในกระบวนการ SOEC จะมีการใช้พลังงานไฟฟ้าเพื่อเปลี่ยนก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้เป็นไฮโดรเจน และไฮโดรเจนจะเข้าสู่กระบวนการเมทาเนชันเพื่อผลิตเป็นมีเทน โดยมีเทนจะเป็นสารตั้งต้นป้อนเข้าสู่กระบวนการไตรรีฟอร์มมิงได้โดยไม่ต้องเติมแก๊สชีวภาพเพิ่มเติมในระบบ แต่ยังคงมีการเติมน้ำและอากาศ จากนั้นแก๊สผสมจะเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง SOFC อีกครั้ง โดยเรียกระบบนี้ว่าระบบ RSOFC แบบที่ 1 (RSOFC system type 1) ซึ่งผลการศึกษาระบบจำลองระบบ RSOFC แบบที่ 1 พบว่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิง SOFC ผลิตได้มีค่า  $5,800.47 \text{ W/m}^2$  ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณกำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้จากระบบ tri-reforming with SOFC (หัวข้อ 4.1) และผลการศึกษาพบว่าปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ออกจากระบบ RSOFC แบบที่ 1 มีค่า  $1,568.08 \text{ kg/hr}$  ซึ่งลดลงจากการทำงานร่วมกันของระบบ tri-reforming with SOFC 2.17 % แต่

กระบวนการ SOEC จะมีการใช้ไฟฟ้าในปริมาณมาก  $9,905.77 \text{ W/m}^2$

ผลการจำลองระบบ RSOFC แบบที่ 1 พบว่าปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกจากระบบ RSOFC มีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับระบบ tri-reforming with SOFC (2.17 %) ซึ่งการศึกษาพบว่าการเติมน้ำเข้าไปในกระบวนการไตรรีฟอร์มมิง จะทำให้ปริมาณน้ำที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีมากเกินไป ซึ่งปริมาณน้ำโดยรวมที่ออกมาจากกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงมีจำนวนมาก ส่งผลต่อสัดส่วนเชิงโมลของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงมีค่าลดลง ขณะเดียวกันการเติมอากาศเข้าไปในกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงจะทำให้มีปริมาณก๊าซไนโตรเจนเข้ามาในกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งส่งผลต่อสัดส่วนเชิงโมลของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ลดลง ดังนั้นจึงทำให้ปริมาณไฟฟ้าที่เซลล์เชื้อเพลิง SOFC ผลิตได้ลดลงด้วย

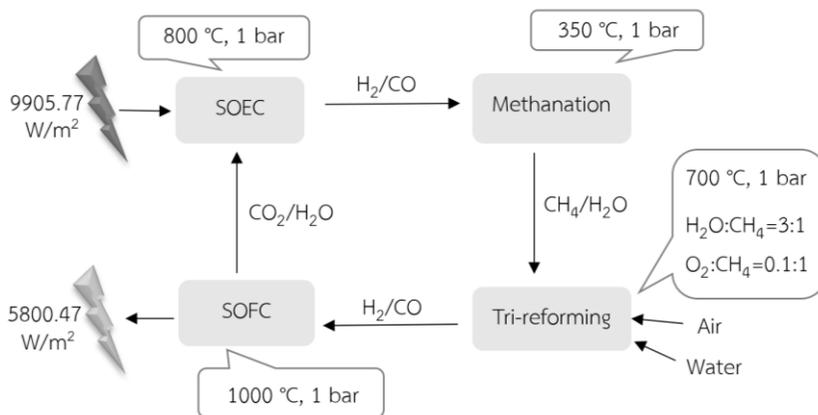


Figure 4 Optimal operating conditions of reversible solid oxide fuel cell (RSOFC) system (type 1)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาสัดส่วนอัตราการไหลของไอน้ำต่อมีเทน ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ ) และสัดส่วนอัตราการไหลของออกซิเจนต่อมีเทน ( $\text{O}_2:\text{CH}_4$ ) ที่เหมาะสมในกระบวนการไตรรีฟอร์มมิงของระบบ RSOFC เพื่อ

หาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมที่ส่งผลให้เกิดก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด ซึ่งก๊าซไฮโดรเจนจะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับเซลล์เชื้อเพลิง SOFC เพื่อผลิตไฟฟ้าให้ได้สูงสุด และลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้

ได้มากที่สุด ซึ่งเรียกระบบการทำงานนี้ว่าระบบ RSOFC แบบที่ 2

ผลการศึกษาค้นคว้าหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของระบบ RSOFC แบบที่ 2 (RSOFC system type 2) แสดงรายละเอียดได้ในรูปที่ 5 โดยการดำเนินงานระบบ RSOFC แบบที่ 2 ต่างจากระบบ RSOFC แบบที่ 1 คือ แก๊สผสมที่ได้จากระบวนการเมทานอนชั่นจะเข้าสู่กระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่ง โดยไม่มีการเติมน้ำและอากาศ ทำให้กระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งดำเนินงานโดยเปลี่ยนรูปแก๊สผสมด้วยปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (steam reforming) ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (dry reforming) และปฏิกิริยา water-gas shift

เนื่องจากแก๊สผสมที่ได้จากระบวนการเมทานอนชั่นมีองค์ประกอบของน้ำ มีเทน และแก๊สผสมอื่น ๆ ทำให้มีเทนและน้ำเกิดปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) จากนั้นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์จะถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยา water-gas shift จึงทำให้สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มมากขึ้นด้วย และก๊าซ

คาร์บอนไดออกไซด์จะถูกเปลี่ยนรูปด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (สมการ 2) ซึ่งจะทำให้ได้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นด้วย

ขณะที่ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) จะไม่เกิดขึ้นในกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งของระบบ RSOFC แบบที่ 2 เนื่องจากแก๊สผสมที่ได้จากระบวนการเมทานอนชั่นไม่มีก๊าซออกซิเจน อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนทำให้เกิดพลังงานขึ้นภายในระบบ ขณะที่ปฏิกิริยาการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ทำให้จำเป็นต้องป้อนพลังงานจากภายนอกเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้อย่างต่อเนื่อง ซึ่งทำให้การดำเนินงานของกระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งนี้จำเป็นต้องใช้พลังงานเพิ่มขึ้นจากเดิมด้วย

ผลการดำเนินงานระบบ RSOFC แบบที่ 2 ที่สภาวะดังกล่าว พบว่าเป็นสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมซึ่งสามารถผลิตไฟฟ้าสูงสุดและลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากที่สุด ซึ่งระบบ RSOFC แบบที่ 2 สามารถผลิตไฟฟ้ามากขึ้นเป็นปริมาณ 6,489.56 W/m<sup>2</sup> (มากกว่ากรณีระบบ RSOFC แบบที่ 1

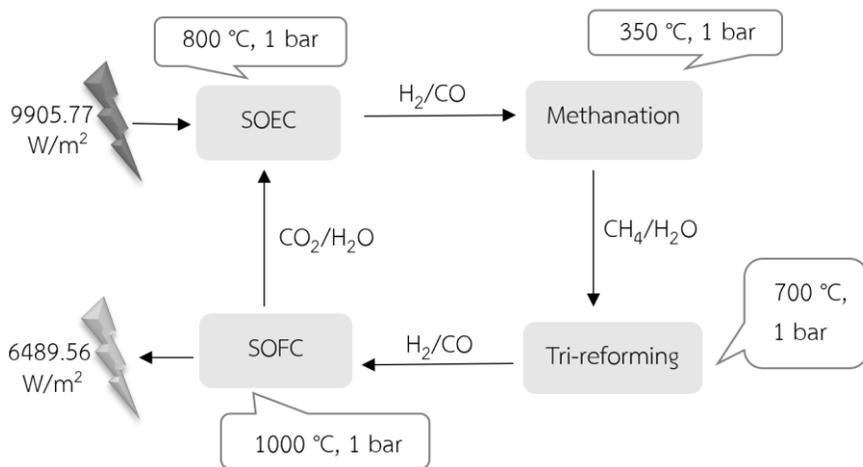


Figure 5 Optimal operating conditions of reversible solid oxide fuel cell (RSOFC) system (type 2)

ถึง 11.88 %) และปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออก 1,206.11 kg/hr หรือลดลงจากกรณีของการทำงานร่วมกันของระบบ tri-reforming with SOFC

24.75 % โดยการเปรียบเทียบผลการดำเนินงานของระบบ tri-reforming with SOFC, ระบบ RSOFC แบบที่ 1 และระบบ RSOFC แบบที่ 2 แสดงได้ในตารางที่ 2

**Table 2** Comparison of power density production and CO<sub>2</sub> emission in the RSOFC system

	Tri-reforming with the SOFC	RSOFC Type 1	RSOFC Type 2
Electrical power density (W/m <sup>2</sup> )	6232.89	5800.47	6489.56
CO <sub>2</sub> emission (kg/hr)	1602.84	1568.08	1206.11
% CO <sub>2</sub> reduction (compared with tri-reforming with the SOFC system)	-	2.17	24.75

การดำเนินงานของกระบวนการ SOEC ต้องมีการใช้พลังงานไฟฟ้าเพื่อเกิดปฏิกิริยา ทำให้ต้องพิจารณาความคุ้มค่าทางด้านพลังงานไฟฟ้าของระบบด้วย อีกทั้งควรพิจารณาทางด้านพลังงานความร้อน (thermal power) ร่วมด้วย เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิของกระบวนการ SOEC เพิ่มขึ้น จำเป็นต้องใช้พลังงานความร้อนเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ดังนั้นจึงควรมีการนำความร้อนเหลือทิ้งจากกระบวนการกลับมาใช้ใหม่ (heat recovery) เพื่อเป็นการลดพลังงานความร้อนที่ต้องผลิตให้แก่ระบบ และอาจมีการเชื่อมต่ออุปกรณ์เพื่อใช้แหล่งพลังงานหมุนเวียนอื่น ๆ เช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ เพื่อให้เพียงพอต่อความต้องการใช้พลังงาน (ทั้งพลังงานความร้อนและพลังงานไฟฟ้า) ในการดำเนินงานของกระบวนการ SOEC

## 5. สรุป

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไฟฟ้าด้วยระบบไตรรีฟอร์มมิ่งร่วมกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (tri-reforming with SOFC) โดยใช้แก๊สชีวภาพจากน้ำเสียของโรงงานน้ำตาล ผลการศึกษาพบว่าการผลิตไฟฟ้าด้วยระบบ tri-reforming with SOFC จะมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาด้วย ซึ่งก๊าซคาร์บอน

ไดออกไซด์ส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อน (global warming) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต้องการลดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ระบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งที่ผันกลับได้ (RSOFC) งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสถานะการดำเนินงานที่เหมาะสมของแต่ละกระบวนการเพื่อให้ระบบ RSOFC ผลิตไฟฟ้าได้มากที่สุดและปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์น้อยที่สุด นอกจากนี้ยังเปรียบเทียบปริมาณไฟฟ้าที่ผลิตได้และปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมระหว่างระบบ tri-reforming with SOFC และระบบ RSOFC ซึ่งในการดำเนินงานจะศึกษาด้วยการจำลองกระบวนการบนโปรแกรม Aspen Plus 9.0

ผลการศึกษาพบว่าระบบ RSOFC แบบที่ 2 ซึ่งเป็นการดำเนินงานแบบที่ไม่มี การเติมน้ำและอากาศเข้าสู่กระบวนการไตรรีฟอร์มมิ่งเป็นสถานะที่เหมาะสมที่สุดของการดำเนินงานในระบบ RSOFC เนื่องจากสามารถผลิตไฟฟ้าได้สูงสุดและปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์น้อยที่สุด โดยผลิตไฟฟ้า (ในเทอมของค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า) ได้ 6,489.56 W/m<sup>2</sup> และเมื่อเปรียบเทียบกับระบบ tri-reforming with SOFC ที่สามารถผลิตไฟฟ้า 6,232.89 W/m<sup>2</sup> พบว่าผลิตไฟฟ้าได้ใกล้เคียงกัน แต่ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่

ปล่อยออกจากระบบ tri-reforming with SOFC มีค่า 1,602.84 kg/hr ขณะที่ระบบ RSOFC แบบที่ 2 ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยมีค่าเพียง 1,206.11 kg/hr นั่นคือ ระบบ RSOFC สามารถลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาถึง 24.75 % อย่างไรก็ตาม ระบบ RSOFC นั้นจำเป็นต้องใช้พลังงานไฟฟ้าในกระบวนการสูงมาก ดังนั้นควรมีการศึกษาหาแนวทางการลดการใช้พลังงานในระบบ RSOFC นี้เพื่อให้ระบบมีความคุ้มค่าและเหมาะสมที่จะนำมาใช้งานได้

### 6. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากภาควิชาวิศวกรรมเคมี และกองทุนวิจัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

### 7. References

- [1] The Federation of Thai Industries, 2017, Industrial Economic Report in 2017 and Trends in 2018, Available Source: [https://www.oie.go.th/sites/default/files/attachm ents/industry\\_overview/annual2017.pdf](https://www.oie.go.th/sites/default/files/attachm ents/industry_overview/annual2017.pdf), October 24, 2018. (in Thai)
- [2] Wongkitikriwan, M., 2018, Thai Economic Trends in 2018, Bright, Export and Investment, Available Source: <https://thestandard.co/thai-economy-trends-2018>, October 24, 2018. (in Thai)
- [3] Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy, 2016, Thai Energy Overview in 2007-2020, Available Source: <http://www.eppo.go.th/index.php/th/energyinforma tion/analyte/forecast-long-term>, October 25, 2018. (in Thai)
- [4] Sukanjana, L. and Sombat, T., 2013, Fuel cell, EAU Herit. J. Sci. Technol. 7(1): 1-10. (in Thai)
- [5] Amornchai, A. and Suttichai, A., 2011, Performance Analysis and Improvement of Solid Oxide Fuel Cells Integrated with Hydrogen Production Process, Research Report, Thailand Research Fund, Bangkok, 168 p. (in Thai)
- [6] Yaneeporn, P., 2012, Performance Analysis of Proton-based Solid Oxide Fuel Cells with Internal Autothermal Reforming, National Research Council of Thailand, Digital Research Information Center, 43 p. (in Thai)
- [7] Nattawut, W. and Amornchai, A., 2014, Electrolysis for hydrogen production, Technol. Promot. Innomag Magazine 237: 45-48. (in Thai)
- [8] Maximilian, H., Herrmann, S. and Spliethoff, H., 2017, Simulation of a reversible SOFC with Aspen Plus, Int. J. Hydrogen Energy 42: 10329-10340.
- [9] Yang, C., Shu, C., Miao, H., Wang, Z., Wu, Y., Wang, J., Zhao, J., Wang, F., Ye, W. and Yuan, J., 2019, Dynamic modelling and performance analysis of reversible solid oxide fuel cell with syngas, Int. J. Hydrogen Energy 44: 6192-6211.
- [10] Mottaghizadeh, P., Santhanam, S., Heddrich, M.P., Friedrich, K.A. and Rinaldi, F., 2017, Process modeling of a reversible

- solid oxide cell (r-SOC) energy storage system utilizing commercially available SOC reactor, *Energy Convers. Manag.* 142: 477-493.
- [11] Song, C., 2001, Tri-reforming: A new process for reducing CO<sub>2</sub> emissions, *Chem. Innovation* 31: 21-26.
- [12] Nakhon Ping Energy Research and Development Institute, 2015, Hydrogen Energy: Alternative energy to replace oil, Available Source: [http://www.erd.cmu.ac.th/index\\_main.php/news/1254?category=11](http://www.erd.cmu.ac.th/index_main.php/news/1254?category=11), March 20, 2019.
- [13] Wendel, C.H., Kazempoor, P. and Braun, R.J., 2015, Novel electrical energy storage system based on reversible solid oxide cell: System design and operating conditions, *J. Power Sour.* 276: 133-134.
- [14] Stempien, J.P., Sun, Q. and Chan, S.H., 2013, Solid oxide electrolyzer cell modeling: A review, *J. Power Technol.* 93: 216-246.
- [15] Singer D.V., 2017, Reversible Solid Oxide Cells for Bidirectional Energy Conversion in Spot Electricity and Fuel Markets, Columbia University, New York, 265 p.
- [16] Santi, K. and Chanoknan, S., 2015, Parametric study of process variation in biogas production at Mitr Phol (Phu Vieng), pp. 19-25, 2nd National Conference on Farm Engineering and Automatic Control Technology, Khon Kaen University, Khon Kaen. (in Thai)
- [17] Redissi, Y., Er-rbib, H. and Bouallou, C., 2013, Storage and restoring the electricity of renewable energies by coupling with natural gas grid, pp. 430-435, International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), Institute of Electrical and Electronics Engineers, Ouarzazate.
- [18] Zhang, Y., Zhang, S., Gossage, J.L., Lou, H.H. and Benson, T.J., 2014, Thermodynamic analyses of stri-reforming reaction to produce syngas, *Energy Fuels* 28: 2717-2726.
- [19] Narissara, C., Dang, S., Suthida, A., Amornchai, A. and Yaneeporn, P., 2017, Performance and environmental study of a biogas-fuelled solid oxide fuel cell with different reforming approach, *Energy* 146: 131-140.
- [20] Cozzolino, R., Lombardi, L. and Tribioli, L., 2017, Use of biogas from biowaste in a solid oxide fuel cell stack: Application to an off-grid power plant, *Renew. Energy* 111: 781-791.
- [21] Redissi, Y. and Bouallou, C., 2013, Valorization of carbon dioxide by co-electrolysis of CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>O at high temperature for syngas production, *Energy Procedia* 37: 6667-6678.
- [22] Ni, M., 2012, An electrochemical model for syngas production by co-electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>, *J. Power Sour.* 202: 209-216.
- [23] Aicart, J., 2014, Modeling and Experimental

- Validation of Steam and Carbon Dioxide  
Co-electrolysis at High Temperature,  
University of Grenoble, Grenoble, 205 p.
- [24] Er-rbib, H. and Bouallou, C., 2014, Modeling  
and simulation of CO methanation process  
for renewable electricity storage, *Energy*  
75: 81-88.
- [25] Davis, W. and Martin, M., 2014, Optimal  
year- round operation for methane  
production from CO<sub>2</sub> and Water using  
wind and/or Solar energy, *J. Cleaner Prod.*  
80: 252-261.