



## Evaluation of Energy and Exergy of Hydrogen Production Process from Glycerol Steam Reformation to Improve Performance

Ehsan Jafarian<sup>1</sup>, Morteza Afkhamipour<sup>2</sup>, Hamid Safarzadeh<sup>3</sup>, Parviz Darvishi<sup>4\*</sup>, Mohammad Shamsi<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Lorestan Petrochemical, Khorram Abad, Lorestan, Iran

<sup>2</sup>National Iranian Gas Company (NIGC), South Pars Gas Complex (SPGC), Asaluye, Bushehr, Iran

<sup>3</sup>Nanotechnology Laboratory, Faculty of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

<sup>4</sup>Chemical Engineering Department, Yasouj University, Yasouj, Iran

<sup>5</sup>Process Engineering Department, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received: 24 May 2023 Accepted: 29 Oct 2023

### Abstract

In this study, hydrogen production from glycerol steam reforming (GSR) has been investigated as a renewable source of energy. Exergy-related balance was done for all simulation points, and carbon dioxide emission intensity and hydrogen production intensity were also calculated for the presented process. The simulation results showed that the hydrogen production intensity in the GSR process was equal to 3.92 kmole H<sub>2</sub>/kmole feed, which is in a good place compared to conventional processes. Exergy analysis showed that the total exergy destruction of the GSR process is equal to 24755.871 kW, among which, the glycerol steam reformer has the highest exergy destruction rate with a share of 97.18%. Based on the environmental assessment, in total, the GSR process emits carbon dioxide equivalent to 24.45 tons/h, and the share of emissions for process flows, utility and feed is 96.59, 3.414 and 0.00 percent, respectively.

**Keyword:** Hydrogen Production, Glycerol Vapor Reforming, Energy Analysis, Exergy, Process Performance Improvement.

\* pdarvishi@yu.ac.ir

## ارزیابی انرژی و اکسرژی فرآیند تولید هیدروژن از تشکیل مجدد بخار گلیسرول جهت بهبود عملکرد

احسان جعفریان<sup>1\*</sup>، مرتضی افخمی پور<sup>2</sup>، حمید صفرزاده<sup>3</sup>، پرویز درویشی<sup>4</sup>، محمد شمسی<sup>5</sup>

<sup>1</sup> پتروشیمی لرستان، خرم‌آباد، لرستان، ایران

<sup>2</sup> شرکت ملی گاز ایران، مجتمع گاز پارس جنوبی، عسلویه، ایران

<sup>3</sup> آزمایشگاه نانو تکنولوژی، دانشکده فنی دانشگاه تهران، تهران، ایران

<sup>4</sup> دپارتمان مهندسی شیمی دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

<sup>5</sup> دپارتمان مهندسی فرآیند، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

دریافت: 1402/03/03 پذیرش: 1402/08/07

### چکیده

در این مطالعه تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار گلیسرول (GSR) به عنوان منبع تجدیدپذیر انرژی مورد بررسی قرار گرفته است. برای همه نقاط، شبیه‌سازی موازنه مربوط به اکسرژی صورت گرفت و شدت انتشار کربن دی‌اکسید و شدت تولید هیدروژن نیز برای فرآیند ارائه شده، محاسبه گردید. نتایج شبیه‌سازی نشان دادند که شدت تولید هیدروژن در فرآیند GSR برابر با  $3/92 \frac{\text{kmole}_{\text{H}_2}}{\text{kmole}_{\text{feed}}}$  بوده که در مقایسه با فرآیندهای متداول در جایگاه خوبی قرار دارد. تحلیل اکسرژی نشان داد که کل تخریب اکسرژی فرآیند GSR معادل با 24755/871 کیلووات است که در این بین، ریفرمر بخار گلیسرول با سهم 97/18 درصدی دارای بالاترین میزان تخریب اکسرژی است. براساس ارزیابی زیست محیطی، در مجموع از فرآیند GSR معادل با 24/45 تن در ساعت کربن دی‌اکسید منتشر می‌شود که سهم انتشار برای جریان‌های فرآیندی، امکانات و تسهیلات فرآیندی و خوراک به ترتیب 96/59، 3/414 و صفر درصد است.

**کلمات کلیدی:** تولید هیدروژن، ریفرمینگ بخار گلیسرول، ارزیابی انرژی، اکسرژی، بهبود عملکرد فرآیند.

\* pdarvishi@yu.ac.ir

## 1- مقدمه

با توجه به رشد اقتصادی جهانی و توسعه سریع تولید، بهره‌وری انرژی و منابع به یک عامل رقابتی فزاینده و دامنه برای شرکت‌ها در مسیر پایداری تبدیل خواهد شد. امروزه شرکت‌های تولیدی با چالش‌های مختلف اقتصادی و زیست محیطی مواجه هستند. توجه به گرمایش جهانی، کاهش منابع و افزایش قیمت انرژی و مواد خام بر شرکت‌ها برای اجرای استراتژی‌های پایداری فشار وارد می‌کند [1]. بهره‌وری انرژی به عنوان یک ضرورت برای تولید پایدار و مسائل مدیریت شرکت در نظر گرفته می‌شود. مطالعات اخیر برگرفته از تحقیقات و همچنین شیوه‌های صنعتی نیز بر اهمیت بهره‌وری انرژی و کاهش مصرف انرژی در فرآیندهای تولید تاکید می‌کند. انگیزه اصلی به وضوح کاهش هزینه‌های انرژی و در عین حال کمک به حفاظت از محیط زیست است [1]. در فرآیندهای تولید، بخشی از انرژی مورد نیاز فرآیند به عنوان گرما و انتشارات به محیط زیست و همچنین از طریق برگشت ناپذیری در فرآیند از بین می‌رود [2]. ناکارآمدی‌های انرژی فوق‌الذکر منجر به تلفات قابل توجهی از منابع انرژی محدود موجود می‌شود و بنابراین هزینه‌های انرژی نامطلوب و جریمه‌های زیست‌محیطی اضافی را برای شرکت‌ها به همراه دارد [3].

این امر باعث می‌شود که همزمان با تامین منابع انرژی پایدار، کاهش اثرات اتلاف انرژی بر محیط زیست و نیاز به کاهش تقاضای انرژی، اهمیت فوق‌العاده‌ای پیدا می‌کند. جهت نیل به این امر، یکی از راهکارها، توجه به منابع انرژی جایگزین مانند زیست توده به عنوان یک کاندید تجدید پذیر و کربن خنثی می‌باشد [1]. در کنار توجه به این امر، رویکردهای بهینه‌سازی بهره‌وری انرژی از جمله روش‌های ترمودینامیک، به بهبود بهره‌وری انرژی در فرآیندهای تولید کمک می‌کنند. علاوه بر تعادل انرژی، انرژی‌های تجدیدپذیر به عنوان یک روش ترمودینامیک عملی برای ارزیابی انرژی سیستم در نظر گرفته شده است. از تجزیه و تحلیل انرژی، ادغام هر دو بازده اکسرژی و تخریب اکسرژی، ناکارآمدی انرژی در یک سیستم را برجسته می‌کند و اطلاعات مفیدی را برای اولویت‌بندی پتانسیل‌های بهبود در اختیار مدیران و تصمیم‌گیرندگان قرار می‌دهد. تجزیه و تحلیل انرژی به طور کلی یک روش کاربردی برای مقایسه فرآیندهای جایگزین برای یک هدف معین است [4].

روند رو به افزایش سوخت زیستی به عنوان یک گزینه مناسب برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی منجر به افزایش تولید آن شده است. اگرچه سوخت زیستی اغلب در سوخت‌های ترکیبی به کار برده می‌شود و به ندرت به عنوان یک سوخت خالص کاربرد دارد، اما در دنیا سیاست‌های بسیاری جهت افزایش استفاده آن در زمینه انرژی اتخاذ می‌شود [5]. علاوه بر این، بررسی‌های انجام شده برای استفاده از آن در ترکیبات جدید برای کاربردهای آبی دلالت بر رشد روزافزون آن در آینده‌ای نزدیک دارد [6]. با توجه به این حقیقت که سوخت زیستی معمولاً از طریق فرآیند تبادل استری تولید می‌شود، افزایش تولید سوخت زیستی نیز می‌تواند منجر به تولید بیشتر گلیسرول گردد. این سناریو باعث عرضه بیش از حد گلیسرول و در نتیجه کاهش قیمت آن طی سال‌های اخیر شده است [7].

با توجه به در دسترس بودن و کاهش قیمت گلیسرول، می‌توان انگیزه‌ها را برای استفاده از این ماده تجدیدپذیر انرژی افزایش داد و همین امر سبب تحقیقات گسترده در این زمینه شده است. علی‌رغم کاربردهای متداول گلیسرول نظیر تولید ترکیبات شیمیایی [8]، سوخت‌ها [9] و استفاده آن در چندین صنعت [10]، مقدار زیادی از آن با قیمت‌های پایین فروخته می‌شود و یافتن فرآیندهای قابل دوام و ایجاد محصولات با ارزش بالا از این ماده، پیگیری روش‌های جدید را ضروری می‌سازد. از سوی دیگر، تقاضا برای هیدروژن به دلیل پیشرفت‌های تکنولوژیکی در صنایع مختلف

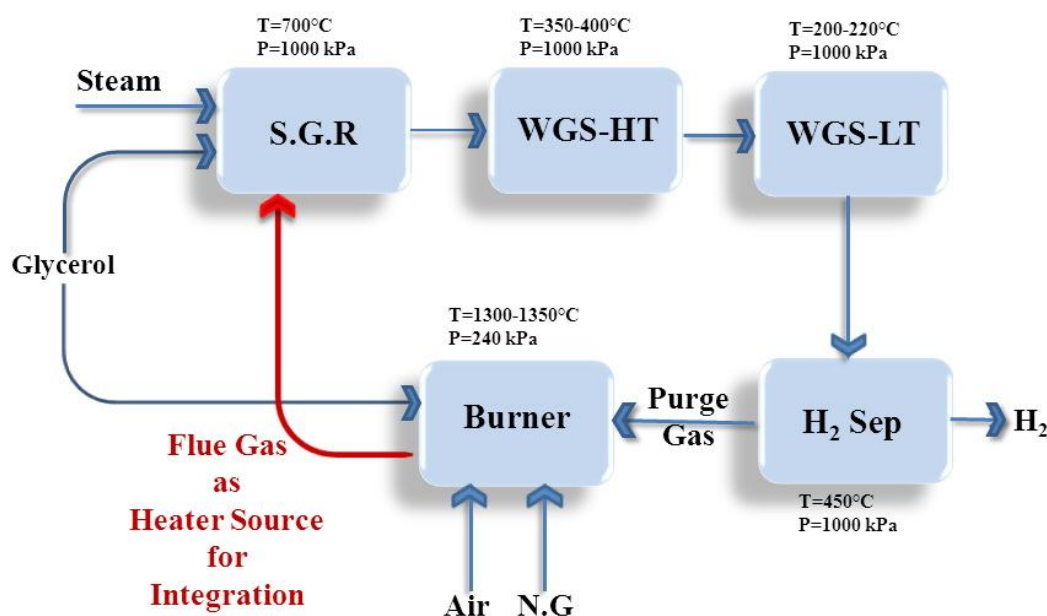
در حال رشد است. هیدروژن دارای بازده انرژی بالای 122 کیلوژول بر گرم است که 2.75 برابر بیشتر از سوخت های هیدروکربنی است و سوختی پاک و بدون انتشار CO است که می تواند به راحتی در سلول های سوختی برای تولید برق استفاده شود [11]. هیدروژن را می توان با استفاده از فناوری های مختلف از طیف گسترده ای از منابع انرژی اولیه تولید کرد [12].

در حال حاضر، تحقیقات زیادی بر روی تامین انرژی پایدار و سازگار با محیط زیست از زیست توده برای جایگزینی سوخت های فسیلی متداول متمرکز شده است. یکی از نتایج عمده این تحقیقات، استفاده از زیست توده و سوخت های حاصل از زیست توده برای تولید پایدار هیدروژن است [13]. اعتبارسنجی گلیسرول جهت امکان تولید انرژی پایدار با استفاده از این خوراک ارزان قیمت، آن را به موضوعی جذاب برای تولید هیدروژن تبدیل نموده است [14]. تولید هیدروژن از گلیسرول یک فرآیند مهم در تولید انرژی پاک است. گلیسرول یک الکل سه کربنی است که می تواند به عنوان یک منبع پتانسیل هیدروژن برای تولید انرژی استفاده شود. فرآیندهای مختلفی برای تولید هیدروژن از گلیسرول مانند ریفرمینگ بخار، تک پلیمریزاسیون، استفاده از باکتری ها و پیرولیز ارائه شده اند. هر کدام از این روش ها دارای مزایا و معایب خاص خود هستند و باید با توجه به شرایط و نیازهای فرآیندی و محیطی انتخاب شوند [16-15].

در میان روش های فوق، جدا از مزایای زیست محیطی که ریفرمینگ بخار گلیسرول فراهم می کند، مزایای فرآیندی نیز وجود دارد. متداول ترین و با صرفه ترین روش تولید هیدروژن در کشورهای دارای مخازن گاز طبیعی از جمله ایران، ریفرمینگ گاز طبیعی (SMR) می باشد. این روش در بهترین حالت منجر به تولید حدود 4 مول  $H_2$  به ازای هر مول  $CH_4$  اصلاح شده می شود، در حالیکه GSR اجازه می دهد تا 7 مول  $H_2$  به ازای هر مول گلیسرول تشکیل شود. با توجه به مزایای ذکر شده خوراک گلیسرول برای تولید ماده استراتژیک و ارزشمند هیدروژن و همچنین تولید بیشتر هیدروژن نسبت به سایر روش ها، فرآیند GSR در تحقیق حاضر برای ارزیابی ترمودینامیکی فرآیند انتخاب شده است. در این راستا، ارزیابی اکسرژی فرآیند و ارزیابی زیست محیطی آن، به منظور بهبود بازده فرآیند و کاهش مصرف منابع انرژی بسیار اهمیت دارد. ارزیابی اکسرژی فرآیند، به معنای ارزیابی میزان بهره وری و کارایی فرآیند در استفاده از انرژی است. با انجام این ارزیابی، می توان مصرف انرژی در فرآیند تولید سوخت زیستی را کاهش داد و از طریق بهینه سازی فرآیند، بازده بیشتری را به دست آورد. در کنار این امر، ارزیابی زیست محیطی فرآیند به منظور بررسی تأثیر فرآیند بر محیط زیست انجام می شود و از طریق بهینه سازی فرآیند می توان به محیط زیست کمک کرد. با توجه به تمام موارد ذکر شده در قسمت های قبل و با توجه به این که تاکنون در کشور ارزیابی ترمودینامیکی و محیط زیستی جامع و دقیقی در مورد فرآیند GSR و مقایسه آن با فرآیند SMR و سایر روش های دیگر تولید هیدروژن صورت نپذیرفته است، در تحقیق حاضر هدف بر این است با انجام ارزیابی اکسرژی و زیست محیطی این فرآیند، بازده فرآیند تولید سوخت زیستی را در سطح قابل قبولی افزایش داد و مصرف منابع انرژی را کاهش داد. همچنین، با کاهش تأثیرات زیست محیطی فرآیند، به بهبود کیفیت محصول و بهبود شرایط محیط زیست کمک کرد. در پایان، در کنار ارزیابی های ذکر شده، ساختار یکپارچه سازی شده فرآیند نیز اعمال و مورد بررسی قرار گرفته که انتظار می رود تأثیر قابل ملاحظه ای بر بهبود عملکرد ترمودینامیکی و زیست محیطی سیکل فرآیند خواهد داشت.

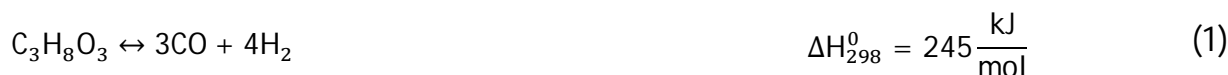
## 2- پیکربندی فرآیند تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار گلیسرول (GSR)

شماتیک کلی فرآیند برای تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ بخار گلیسرول یا همان GSR در شکل 1 ارائه شده است. فرآیند تولید مشتمل بر 4 واحد فرآیندی و 1 واحد امکانات و ابزارهای فرآیندی می‌باشد. در واحد یوتیلیتی، بخشی از گلیسرول ورودی به همراه گاز طبیعی (متان) در مشعل سوخته و از انرژی حاصل از این احتراق برای تأمین انرژی ریفرمر GSR و بخارسازی استفاده می‌شود.



شکل 1- ساختار کلی فرآیند تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ بخار گلیسرول

گلیسرول به عنوان خوراک وارد فرآیند می‌شود که علاوه بر تأمین سوخت مشعل‌ها، باید ریفرمر بخار را نیز تغذیه نماید. 78/45 درصد خوراک گلیسرول با دمای 400 درجه سانتیگراد و فشار 1000 کیلوپاسکال ریفرمر بخار را تغذیه نموده و مابقی وارد مشعل‌ها می‌گردد [12]. بخار با دمای 700 درجه سانتیگراد با نسبت 7/16 [12] نسبت به گلیسرول وارد ریفرمر می‌شود، جایی که در شرایط عملیاتی 700 درجه سانتیگراد و 1000 کیلوپاسکال واکنش اصلی تشکیل ریفرمینگ بخار گلیسرول رخ می‌دهد. این واکنش گرماگیر مطابق معادله (1) انجام می‌شود [14]:



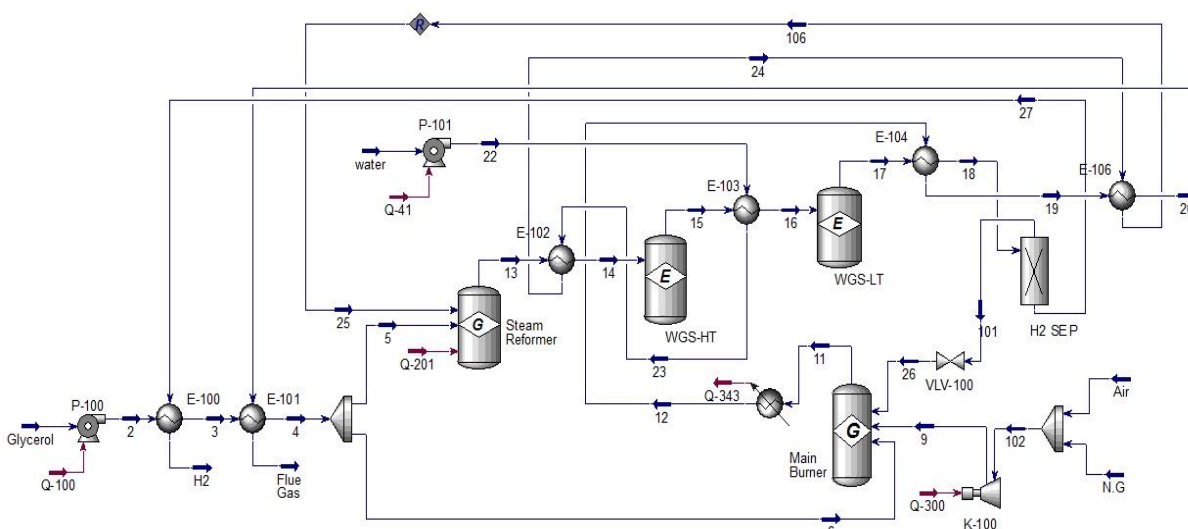
محصولات خروجی از ریفرمر که بخش عمده آن شامل گاز سنتز می‌باشد، جهت افزایش غلظت هیدروژن وارد راکتورهای تبدیل گاز-آب-آب بالا (350-400 درجه سانتیگراد) و دما پایین (200-220 درجه سانتیگراد) می‌شود که در فشار ثابت 1000 کیلوپاسکال کار می‌کنند [14، 1]. در راکتورهای تبدیل گاز-آب، منواکسید کربن با بخار آب واکنش داده و به هیدروژن و کربن دی‌اکسید تبدیل می‌گردد. واکنش تبدیل گاز-آب با سینتیکی مشابه در راکتورهای دما بالا (WGS-HT) و دما پایین (WGS-LT) رخ می‌دهد. معادله (2) واکنش تبدیل گاز-آب را ارائه می‌دهد [17]:



گاز سنتز غنی از هیدروژن با دمای 450 درجه سانتیگراد و فشار 1000 کیلوپاسکال به سمت واحد جداسازی هیدروژن از مخلوط گازها می‌رود که به صورت یک غشاء می‌باشد. جزئیات این واحد در کار انجام شده توسط روچا و همکاران [12] شرح داده شده است. هیدروژن به عنوان محصول اصلی این واحد را ترک نموده و گازهای زائد باقی‌مانده به عنوان سوخت مشعل مورد استفاده قرار می‌گیرند. سوخت مشعل از طریق بخشی از گلیسرول ورودی، گازهای زائد بخش جداسازی غشائی و گاز طبیعی تأمین می‌گردد.

### 3- شبیه سازی و اطلاعات ترمودینامیکی فرآیند GSR

در مطالعه حاضر، جهت توسعه شبیه‌سازی فرآیند تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار گلیسرول به عنوان یک منبع تجدیدپذیر از نرم‌افزار اسپن‌هایسیس استفاده شده است. شماتیک فرآیند شبیه‌سازی تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار گلیسرول در شکل 2 نشان داده شده است. در جدول 1 نیز شرح تجهیزات فرآیندی به کار رفته در این فرآیند ارائه شده است.



شکل 2- شبیه سازی فرآیند تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ بخار گلیسرول (GSR)

جدول 1- شرح تجهیزات فرآیندی استفاده شده در شبیه سازی

تجهیزات	شرح
پمپ 100	پمپاژ گلیسرول تا فشار 1000 کیلوپاسکال
مبدل گرمایی 100	افزایش دمای گلیسرول ورودی
مبدل گرمایی 101	تغییر فاز گلیسرول از مایع به بخار
راکتور Steam Reformer	ریفرمینگ بخار گلیسرول در 700 درجه سانتیگراد
مبدل گرمایی E-102	بخارسازی
پمپ P-101	افزایش فشار آب ورودی تا 1000 کیلوپاسکال
راکتور WGS-HT	انجام واکنش بین منواکسید کربن و بخار آب



راکتور WGS-LT	انجام واکنش بین منواکسید کربن و بخار آب
مبدل گرمایی E-103	بخارسازی
مبدل گرمایی E-104	افزایش دمای گاز سنتز به 450 درجه سانتیگراد برای ارسال به واحد جداسازی
واحد H <sub>2</sub> SEP	جداسازی غشائی هیدروژن از مخلوط گازی
مبدل گرمایی E-106	بخارسازی
Main Burner	انجام احتراق و تولید گرما برای ریفرمر گلیسرول و بخارسازی
کمپرسور K-100	متراکم کردن هوا و سوخت گازی

فرآیند با انتقال گلیسرول توسط پمپ آغاز می‌شود، جایی که فشار خوراک گلیسرول به 1000 کیلوپاسکال می‌رسد. گلیسرول با عبور از دو مبدل گرمایی E-100 و E-101 به دمای 400 درجه سانتیگراد رسیده و در فاز بخار، با بخار آب که در دمای 701/9 درجه سانتیگراد قرار دارد، مخلوط و وارد ریفرمر می‌شوند. محصول خروجی ریفرمر با دمای 700 درجه سانتیگراد وارد مبدل گرمایی E-102 می‌شود و دمای آن تا 350 درجه سانتیگراد کاهش می‌یابد؛ زیرا جریان گرم گازهای خروجی فرآیند دمای خود را به جریان آب می‌دهند. گازهای تغییر شکل داده شده وارد راکتور تبدیل گاز-آب دما بالا می‌شوند، جایی که در فشار ثابت 1000 کیلوپاسکال منواکسید کربن با بخار آب واکنش داده و دی‌اکسید کربن و هیدروژن تولید می‌نماید (شرایط عملیاتی و خواص ترمودینامیکی جریان‌ها در جدول 3 آورده شده است).

سیستم تولید بخار در این فرآیند کاملاً یکپارچه سازی شده و از یک سری مبدل‌های گرمایی تشکیل شده است. ابتدا آب در شرایط محیطی وارد پمپ P-101 شده و با فشار 1000 کیلوپاسکال پس از عبور از مبدل‌های گرمایی E-103، E-102 و E-106 به ترتیب با جریان‌های گاز داغ تولیدی از راکتور WGS-HT، گازهای تغییر شکل داده شده از راکتور GSR و گاز دودکش تبادل حرارت می‌نماید و در آخر با دمای 701/9 درجه سانتیگراد وارد راکتور GSR می‌گردد. جریان گاز داغ تولیدی از راکتور تبدیل گاز-آب دما بالا با دمای 397/2 درجه سانتیگراد پس از گرم کردن جریان آب، با دمای 200 درجه سانتیگراد و فشار 1000 کیلوپاسکال وارد راکتور تبدیل گاز-آب دما پایین می‌گردد؛ جایی که باقی‌مانده منواکسید کربن با بخار آب موجود واکنش می‌دهد تا غلظت هیدروژن افزایش یابد. جریان گازهای تولیدی از راکتور WGS-LT با دمای 214 درجه سانتیگراد و فشار 1000 کیلوپاسکال با عبور از مبدل گرمایی E-106 به دمای 450 درجه سانتیگراد رسیده و با فشار 1000 کیلوپاسکال وارد بخش جداسازی غشائی می‌شوند. در این بخش، گاز هیدروژن از سایر گازها نظیر منواکسید کربن، متان، آب و دی‌اکسید کربن جداسازی و تولید می‌شود. جهت تأمین گرمای مورد نیاز ریفرمر GSR از مشعل‌های با سوخت گاز طبیعی، گازهای پرچ تولیدی از واحد جداسازی غشایی و گلیسرول استفاده می‌گردد. جریان هوا (مخلوطی از 21 درصد مولی اکسیژن و 79 درصد مولی نیتروژن) با سوخت گاز طبیعی (متان) مخلوط شده و با فشار 101 کیلوپاسکال در کمپرسور K-100 به فشار 204 کیلوپاسکال می‌رسد. جریان گازهای پرچ نیز به وسیله یک شیر به فشار 204 کیلوپاسکال رسیده و با دمای 448/3 درجه سانتیگراد وارد مشعل‌ها می‌شوند.

لازم به ذکر است که تمام اطلاعات شبیه‌سازی فرآیند تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار گلیسرول با استفاده از بسته خواص پنگ رابینسون اصلاح شده توسط استریجک و ورا حاصل شده‌اند [18]. این بسته سیالاتی، به وسیله نرم افزار اسپن هایسیس برای شبیه‌سازی فرآیندهای تولید گاز سنتز و فرآیندهای مشابه با آن توصیه شده است. همچنین

پارامترهای ارائه شده در جدول 2 اطلاعات اساسی هستند که برای انجام شبیه‌سازی با استفاده از مقالات علمی دیگر و بدون استفاده از آنالیز حساسیت بدست آمده‌اند.

جدول 2- اطلاعات اساسی فرآیند برای انجام شبیه‌سازی

تجهیزات	شرح اطلاعات	مرجع
محفظه احتراق (مشعل)	احتراق هم‌زمان منواکسید کربن، گلیسرول و متان در 204 کیلوپاسکال	[20, 19]
ریفرمینگ بخار	ریفرمر در فشار 1000 کیلوپاسکال و 700 درجه سانتیگراد، WGS- HT در دمای 350 درجه سانتیگراد و WGS-LT در دمای 200 درجه سانتیگراد و فشار 1000 کیلوپاسکال	[23-21]
جداسازی هیدروژن	جداسازی در دمای 450 درجه سانتیگراد و فشار 1000 کیلوپاسکال	[23]

جدول 3- مشخصات ترمودینامیکی برای نقاط شبیه‌سازی فرآیند تولید هیدروژن از گلیسرول

Stream	Process				
	$T_f$ (°C)	$P_f$ (kPa)	$\dot{m}$ (kg/hr)	$\dot{E}^{Ph}$ (kW)	$\dot{E}^{Ch}$ (kW)
Glycerol	25	101	8352	0	35915
2	25.08	1000	8352	1.66	35915
3	136.1	1000	8352	143.31	35915
4	400	1000	8352	1997.52	35915
5	400	1000	6552	1567.02	28218
6	400	1000	1800	430.5	7697
H <sub>2</sub>	123.6	1000	717.4	600.424	23570.76
Flue Gas	748.1	204	181100	25494.86	7830.37
20	808.5	204	181100	28311.97	7830.37
25	701.9	1000	9180	3730.65	1657.62
13	700	1000	15730	5134.097	34461
14	350	1000	15730	2973.41	34461
24	179.9	1000	9180	1586.355	1299.22
23	179.9	1000	9180	397.29	489.419
15	3972	1000	15730	3139	34129.393
16	200	1000	15730	2262.498	34129.393
Water	25	101	9180	0	441.6533
22	25.08	1000	9180	2.7	441.6
17	214	1000	15730	2288.72	34048.8
18	450	1000	15730	3414.283	34048.8
19	875.4	204	181100	31536.55	7830.37
11	1326	204	181100	55587.64	7830.37
12	909.2	204	181100	33201.67	7830.37
101	451.3	1000	15010	2549.62	10464.79
26	448.3	204	15010	1915.442	10464.79
Air	25	101	160000	0	1376.62
N. G	25	101	4243	0	61460.25
102	25	204	164243	0	62836.87
9	111.2	204	164243	3304.48	62836.87
27	450	1000	717.4	1025.284	23570.76

#### 4- آنالیز اکسرژی

برخی از متغیرها که در ارزیابی اکسرژی اهمیت دارند عبارتند از [24]:  
 الف) راندمان اکسرژی اجزاء بر اساس رابطه (3)، شناسایی محصول و سوخت هردو برای آنالیز اجزاء ضروری هستند.  
 ب) راندمان کلی اکسرژی تجهیزات که از رابطه (4) بدست می‌آید.



ج) درصد تخریب اکسرژی هر جزء سیستم، که امکان شناسایی بیشترین برگشت ناپذیری در سیستم را می‌دهد، توسط رابطه (5) بیان می‌شود.

$$\varepsilon_k = \frac{\dot{E}_{P,k}}{\dot{E}_{F,k}} \quad (3)$$

$$\varepsilon_{tot} = \frac{\dot{E}_{P,tot}}{\dot{E}_{F,tot}} \quad (4)$$

$$\delta_k = \frac{\dot{E}_{D,k}}{\sum \dot{E}_{D,k}} \quad (5)$$

تخریب اکسرژی ( $\dot{E}_{D,k}$ ) از تفاوت بین سوخت (F) و محصولات (P) بدست می‌آید. اکسرژی شیمیایی که یک متغیر استاندارد در اسپن هایسیس نمی‌باشد، توسط کوتاس [25] به صورت جداگانه محاسبه شده است. علاوه بر این، موازنه اکسرژی سوخت و محصولات (فیزیکی و شیمیایی) در جدول 4 ارائه شده است.

جدول 4- موازنه اکسرژی برای تجهیزات فرآیندی

مشعل، راکتورها و جداسازی هیدروژن		
تجهیز	$\dot{E}_F$	$\dot{E}_P$
Steam Reformer [18]	Q-201	$\dot{E}_{13} - [\dot{E}_5 + \dot{E}_{25}]$
Burner [18]	$\dot{E}_6 + \dot{E}_9$	$\dot{E}_{11}$
WGS-HT [18]	$(\dot{E}_{14}^{CH} - \dot{E}_{14}^{CH,H2}) - (\dot{E}_{15}^{CH} - \dot{E}_{15}^{CH,H2})$	$(\dot{E}_{15}^{CH,H2} - \dot{E}_{14}^{CH,H2}) - (\dot{E}_{15}^{PH} - \dot{E}_{14}^{PH})$
WGS-LT [18]	$(\dot{E}_{16}^{CH} - \dot{E}_{16}^{CH,H2}) - (\dot{E}_{17}^{CH} - \dot{E}_{17}^{CH,H2})$	$(\dot{E}_{17}^{CH,H2} - \dot{E}_{16}^{CH,H2}) - (\dot{E}_{17}^{PH} - \dot{E}_{16}^{PH})$
H <sub>2</sub> SEP [18]	$\dot{E}_{W04} + \dot{m}_{26}(e_{18}^{PH} - e_{26}^{PH})$	$\dot{E}_{27}^{CH} + \dot{E}_{26}^{CH} - \dot{E}_{18}^{CH} + \dot{m}_{27}(e_{27}^{PH} - e_{18}^{PH})$

سایر تجهیزات [26]

تخریب اکسرژی

مبدل گرمایی	$\dot{X}_{des} = \sum (\dot{m}x)_{in} - \sum (\dot{m}x)_{out}$
پمپ	$\dot{X}_{des} = W + \sum (\dot{m}x)_{in} - \sum (\dot{m}x)_{out}$
کمپرسور	$\dot{X}_{des} = W + \sum (\dot{m}x)_{in} - \sum (\dot{m}x)_{out}$
شیرفشارشکن	$\dot{X}_{des} = \sum (\dot{m}x)_{in} - \sum (\dot{m}x)_{out}$

## 5- آنالیز زیست محیطی

شدت انتشار دی‌اکسید کربن یک پارامتر مهم برای ارزیابی زیست محیطی فرآیند است. شدت انتشار دی‌اکسید کربن در این تحقیق براساس رابطه (6) محاسبه می‌شود:

$$C. E. I = \frac{CO_2 \text{ emission}}{t_{Hydrogen}} \quad (6)$$

همانطور که در رابطه (6) نشان داده شده، جهت محاسبه شدت انتشار دی‌اکسید کربن لازم است تا پارامتر انتشار دی‌اکسید کربن ( $CO_2 \text{ emission}$ ) از سیکل ترکیبی اندازه‌گیری گردد. پارامتر  $CO_2 \text{ emission}$  از طریق رابطه (7) بدست می‌آید:



$$\text{CO}_2\text{emission} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right) = \text{CO}_2\text{utility} + \text{CO}_2\text{stream} - \text{CO}_2\text{,feed} \quad (7)$$

در رابطه (7)، برای محاسبه انتشار دی اکسید کربن از طریق مصرف امکانات و ابزارهای فرآیندی رابطه (8) برقرار بوده و تعریف شده است [15]:

$$\text{CO}_2\text{utility} = Q \times \text{EF} \quad (8)$$

در رابطه فوق، فاکتور انتشار (EF) با نوع امکانات و ابزارهای فرآیندی مصرفی بر حسب انتشار دی اکسید کربن  $\left(\frac{\text{kg}}{\text{h}}\right)$  به ازای انرژی (Q) مصرفی در تجهیزات مرتبط است، که از امکانات و ابزارهای فرآیندی استفاده کرده اند. براساس استانداردهای موجود، این مقدار معادل با  $5/589 \times 10^{-5}$  می باشد [15]. همچنین، در جدول 5 مقادیر انتشار دی اکسید کربن در فرآیند تولید هیدروژن ارائه شده است.

جدول 5- خلاصه مقادیر انتشار کربن دی اکسید در فرآیند تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار گلیسرول

تجهیز	مقدار
P-101	0.61 (kg/hr)
P-100	0.433 (kg/hr)
Flue Gas Stream	23612.9875 (kg/hr)
K-100	833.788 (kg/hr)
CO <sub>2</sub> In Feed	0.0 (kg/hr)

## 6- ارائه نتایج و بحث

در این تحقیق تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار گلیسرول به عنوان منبع تجدیدپذیر انرژی مورد بررسی قرار گرفته است. پس از انجام شبیه سازی، نتایج مربوط به اکسرژی و شدت انتشار دی اکسید کربن محاسبه و اندازه گیری شدند. علاوه بر این، نتایج محاسبات برای اکسرژی تجهیزات به کار رفته در فرآیند تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار گلیسرول در جدول 6 ارائه شده است. پس از محاسبات برای تجهیزات، درصد تخریب اکسرژی محاسبه شده و در شکل 3 نشان داده شده است. طبق آنالیز اکسرژی انجام گرفته، بالاترین سهم تخریب اکسرژی (97/18 درصد) مربوط به ریفرمر بوده که مقدار آن 24058/193 کیلووات می باشد. در نتیجه، لازم است برای کاهش تخریب اکسرژی در ریفرمر از روش های بهینه سازی مثل افزایش دمای گلیسرول ورودی استفاده شود.

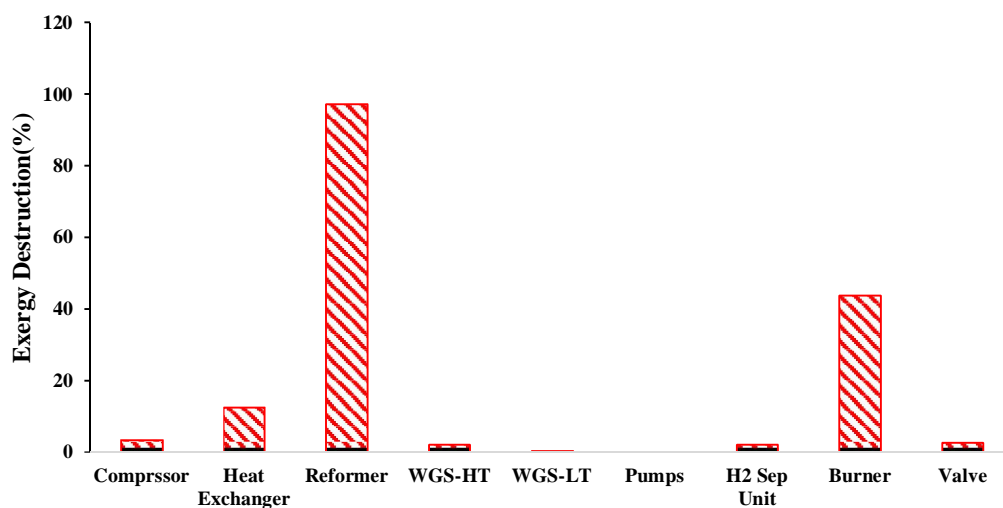
پس از ریفرمر، مشعل که وظیفه تأمین گرمای لازم برای واکنش تبدیل گلیسرول به گاز سنتز را دارد با 10850/84 کیلووات تخریب اکسرژی، سهم 43/83 درصدی را دارا بوده و در رتبه دوم قرار دارد. همچنین، شکل 3 بیان می کند که در فرآیند تولید هیدروژن از گلیسرول، تخریب اکسرژی در پمپ های P-101 و P-100 تقریباً صفر بوده و سهم تخریب اکسرژی راکتور تبدیل گاز-آب دما بالا بیشتر از راکتور WGS-LT می باشد.

جدول 6- اکسرژی ورودی، خروجی، تخریب اکسرژی و بازده اکسرژی کلی برای تجهیزات فرآیند تولید هیدروژن از

### گلیسرول

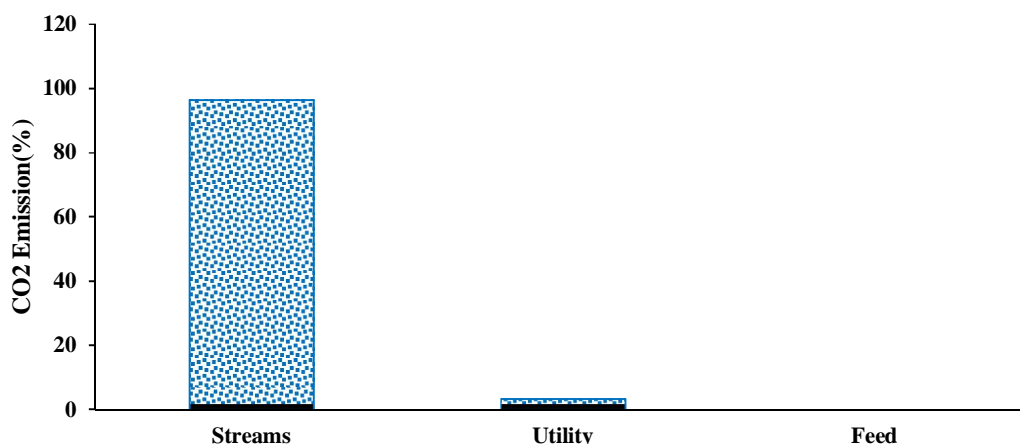
Components	$\dot{E}_{\text{Feed}}(\text{KW})$	$\dot{E}_{\text{Prod}}(\text{KW})$	$\dot{E}_{\text{des}}(\text{KW})$
P-100	35915	35916.66	1.66
E-100	60512.704	60229.494	283.21
E-101	72200.65	71237.75	962.9
P-101	441.6533	444.3	0.387
Steam Reformer	28480	4421.807	24058.193
E-102	40481.81	40319.99	161.816

WGS-HT	3107.367	2610.17	497.197
E-103	37712.693	37278.6	434.093
WGS-LT	839.783	732.968	106.815
E-104	77369.56	76830	539.557
E-106	42252.5	41530.61	721.89
K-100	62836.87	66141.35	839.52
VLV-100	13014.41	12380.232	634.178
Main Burner	74268.85	63418.01	10850.84
H <sub>2</sub> SEP	1342.5611	856.75	485.8111
Process	539104.56	514348.691	24755.871
$\epsilon_{tot}$		<b>0.954</b>	



شکل 3- مقایسه درصد تخریب اکسرژی برای تجهیزات فرآیند تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار گلیسرول

شکل 4 سهم انتشار دی اکسید کربن را برای جریان‌ها، امکانات و ابزارهای فرآیندی و خوراک مورد مقایسه قرار داده است. براساس محاسبات انجام شده، در مجموع، از فرآیند ارائه شده معادل 24/45 تن در ساعت دی اکسید کربن منتشر می‌شود که سهم انتشار برای جریان‌های فرآیندی، امکانات، ابزارهای فرآیندی و خوراک به ترتیب 96/59، 3/14 و صفر درصد است. همچنین براساس رابطه (10)، شدت انتشار دی اکسید کربن در فرآیند تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ بخار گلیسرول برابر با  $34/08 \frac{t_{CO_2}}{t_{H_2}}$  می‌باشد.



شکل 4- مقایسه درصد انتشار دی‌اکسید کربن در فرآیند تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار گلیسرول

### 1-6- مقایسه و اعتبارسنجی نتایج

نتایج این مطالعه با توجه به مهمترین پارامتر این فناوری یعنی شدت تولید هیدروژن با کارهای انجام شده قبلی مورد مقایسه و تعیین اعتبار قرار گرفته که نتایج آن در جدول 7 گزارش شده است. لازم به ذکر است که کارهای تجربی انجام شده در مورد این موضوع نتایج بدست آمده را به خوبی تایید می‌کنند اما از آنجا که این کارها تحت شرایط عملیاتی مختلف انجام شده اند، نتایج بدست آمده توسط آنها ممکن است مقداری با یکدیگر و با کار حاضر فاصله داشته باشند، اما در بازه های تولید هیدروژن بالا، در نزدیکی یکدیگر قرار دارند [27-29]. طبق نتایج ارائه شده، شدت تولید هیدروژن از طریق گلیسرول (منبع تجدید پذیر) این پتانسیل را دارد که از منابعی نظیر ذغال، گاز زیستی و یا حتی گاز طبیعی در مواردی پیشی بگیرد. علاوه بر این، تولید هیدروژن از گلیسرول با استفاده از فناوری ریفرمینگ بخار می‌تواند از ریفرمینگ خود گرمایی گاز طبیعی، ترکیب خوراک گاز دودکش با گاز طبیعی به عنوان یک راهکار دوستدار محیط زیست و گازی‌سازی ذغال در ترکیب با گاز طبیعی تولید بیشتری از هیدروژن را در مقایسه با مصرف هر مول از خوراک ایجاد نماید. بنابراین، شدت تولید هیدروژن به عنوان یک پارامتر اساسی در فرآیندهای تولید هیدروژن نشان دهنده برتری این سیکل همراه با خوراک گلیسرول نسبت به سایر تکنولوژی‌ها با خوراک های متفاوت دیگر می‌باشد. این امر نشان می‌دهد که روش تولید هیدروژن از گلیسرول به عنوان یک پتانسیل بازدهی بالایی را نسبت به سایر روش‌ها دارد. نتایج بدست آمده تایید می‌نمایند که می‌توان به نسبت بیشتری از گلیسرول هیدروژن تولید کرد و از منابع گلیسرول با کمترین ضایعات استفاده کرد. در ضمن، با انجام مطالعات بیشتر و ارزیابی های دقیق تر بر روی فرآیند می‌توان شدت تولید هیدروژن را باز هم افزایش داد.

### جدول 7- مقایسه نتایج با کارهای پیشین

محققین	فناوری	شدت تولید هیدروژن $\left(\frac{\text{kmole}_{\text{H}_2}}{\text{kmole}_{\text{feed}}}\right)$
Shamsi et al. [17]	Biogas Reforming	1/30
Shamsi et al. [17]	Natural gas reforming	3/31
Shamsi et al. [17]	Combination of biogas and natural gas as feedstock reforming	2/35

Do and Kim [16]	Solar-thermal energy	1/497
[30].Sagharizade et al	Flue gas and methane as reactants	0/647
[31] Qian et al.	Natural gas-based poly-generation	3/025
Chegade et al. [32]	Steam reforming of natural gas	4/01
Salkuyeh et al. [33]	Steam reforming of natural gas	3/8
Salkuyeh et al. [33]	Auto-thermal Reforming	3/7
Hamid et al. [34]	Gasification and steam methane reforming	0/229
Hamid et al. [34]	Coal Gasification	2/48
<b>مطالعه حاضر</b>	<b>Steam reforming of glycerol</b>	<b>3/92</b>

نتایج راندمان اکسرژنی نیز با فناوری‌های دیگر مانند فتوولتایی خورشیدی، نیروگاه زمین گرمایی، گازی‌سازی زیست توده، فرآیند مایع‌سازی هیدروژن، سیستم‌های انرژی چند نسلی، سیستم‌های تولید همزمان و رفرمینگ تار در جدول 8 مقایسه شده است. نتایج، نشان دهنده برتری فرآیند موردنظر نسبت به تکنولوژی‌های دیگر است و چشم اندازی روشن برای تولید هیدروژن در آینده را نشان می‌دهد.

جدول 8- مقایسه راندمان اکسرژی با سایر فناوری‌های انجام شده

Reference	Technology	Exergy Efficiency (%)
Ishaq and Dincer [35]	Biomass gasification	49/80
Ishaq and Dincer [35]	Geothermal hydrogen	10/20
Ishaq and Dincer [35]	Solar PV based H <sub>2</sub>	17/45
Li et al.[36]	Hydrogen liquefaction process	71/13
Akrami et al.[37]	Multi-generation Energy system	43/59
Ghaebi et al.[38]	Cogeneration system	67/58
Shamsi et al. [17]	Natural gas	70/32
Shamsi et al. [17]	Biogas	79/14
Shamsi et al. [17]	Combined	80/84
<b>مطالعه حاضر</b>	<b>Glycerol steam reforming</b>	<b>95/40</b>

### 7- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، فرآیند نمونه تولید هیدروژن از ریفرمینگ بخار گلیسرول شبیه‌سازی و مورد ارزیابی اکسرژی و تأثیرات زیست محیطی قرار گرفت. مهمترین نتایج حاصل از مطالعه حاضر را می‌توان در موارد زیر خلاصه و بیان نمود:

- 1- براساس آنالیز اکسرژی فرآیند ارائه شده، بالاترین تخریب اکسرژی مربوط به ریفرمر گلیسرول است.
- 2- جهت کاهش تخریب اکسرژی در ریفرمر باید دمای جریان گلیسرول با استفاده از روش‌های انتگرالسیون حرارتی از مقدار 400 درجه سانتیگراد بالاتر برود.
- 3- بازده اکسرژی فرآیند تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ بخار گلیسرول 95/4 درصد بوده و کم‌ترین میزان تخریب متعلق به پمپ‌ها می‌باشد.

4- شدت تولید هیدروژن از طریق ریفرمینگ بخار گلیسرول برابر با  $3/92 \frac{\text{kmole}_{\text{H}_2}}{\text{kmole}_{\text{feed}}}$  می‌باشد که براساس مقایسه انجام شده در بین فناوری‌های مورد بررسی دارای جایگاه مناسبی است و می‌تواند با روش‌هایی نظیر ریفرمینگ اتوترمال، گازسازی ذغال و ریفرمینگ گاز طبیعی رقابت نماید.

5- در بین آیتم‌های بررسی شده از نظر زیست محیطی، بالاترین سهم انتشار کربن دی‌اکسید مربوط به جریان گاز دودکش بوده که درصد انتشار از این طریق  $96/59$  درصد بوده است. با توجه به این که خوراک ورودی فاقد دی‌اکسید کربن می‌باشد، از این طریق انتشاری وجود نداشته است. علاوه بر این، مشخص شد که میزان انتشار دی‌اکسید کربن از طریق امکانات و ابزارهای فرایندی (مصرف برق) تنها  $3/41$  درصد است.

با توجه به آنالیز اکسرژی، تخریب  $97/18$  درصدی اکسرژی در ریفرمر بخار بهترین دلیل برای انجام بهینه‌سازی بر روی این تجهیز است. با انجام بهینه‌سازی انرژی بر روی راکتور ریفرمینگ بخار گلیسرول می‌توان اولاً مصرف انرژی این تجهیز را کاهش داد و ثانیاً با کاهش مصرف انرژی ریفرمر مصرف سوخت گازی در مشعل‌ها نیز کمتر خواهد شد. در نهایت، می‌توان اظهار داشت که بر اساس نتایج بدست آمده در کار تحقیقی حاضر، انجام یکپارچه‌سازی حرارتی برای بهینه‌سازی ریفرمر بخار می‌تواند کاهش تخریب اکسرژی ریفرمر، کاهش ردپای دی‌اکسید کربن و کاهش مصرف سوخت گازی را در پی داشته باشد.

## 8- منابع

- [1] C.A. Schwengber, H.J. Alves, R.A. Schaffner, F.A. Da Silva, R. Sequinel, V.R. Bach, R.J. Ferracin, "Overview of glycerol reforming for hydrogen production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, pp. 259-266, 2016.
- [2] M. Shamsi, M. Rahimi, M. Sheidaei, S.H. Majidi Dorcheh, M. Bonyadi, "A new integrated process for LNG production based on the single mixed refrigerant: energy, exergy, environmental and economic analysis", *Arabian Journal for Science and Engineering*, pp. 1-17, 2023.
- [3] M. Shamsi, A.A. Obaid, S. Farokhi, A. Bayat, "A novel process simulation model for hydrogen production via reforming of biomass gasification tar", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.47, pp. 772-781, 2022.
- [4] M. Shamsi, S. Moghaddas, O. Torabi, S. Bakhshehshi, M. Bonyadi, "Design and analysis of a novel structure for green syngas and power cogeneration based on PEM electrolyzer and Allam cycle", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.
- [5] B. Karmakar, G. Halder, "Progress and future of biodiesel synthesis: Advancements in oil extraction and conversion technologies", *Energy conversion and management*, vol.182, pp.307-339, 2019.
- [6] G.M. Pinto, T.A. de Souza, C.J. Coronado, L.F.V. Flôres, G.R. Chumpitaz, M.H. da Silva, "Experimental investigation of the performance and emissions of a diesel engine fuelled by blends containing diesel s10, pyrolysis oil from used tires and biodiesel from waste cooking oil", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol.38, pp. 13199, 2019.
- [7] N. Yahya, S.K. Kamarudin, N. Karim, M. Masdar, K. Loh, K. Lim, "Durability and performance of direct glycerol fuel cell with palladium-aurum/vapor grown carbon nanofiber support", *Energy Conversion and Management*, vol.188, pp. 120-130, 2019.
- [8] L. Zhou, Y. Xu, X. Yang, T. Lu, L. Han, "Utilization of biodiesel byproduct glycerol: Production of methyl lactate over Au/CuO and Sn-Beta binary catalyst under mild reaction conditions", *Energy conversion and management*, vol. 196, pp. 277-285, 2019.

- [9] N. Harun, S.Z. Abidin, O.U. Osazuwa, Y.H. Taufiq-Yap, M.T. Azizan, "Hydrogen production from glycerol dry reforming over Ag-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.44, pp. 213-225, 2019.
- [10] J. Remón, M. Laseca, L. García, J. Arauzo, "Hydrogen production from cheese whey by catalytic steam reforming: Preliminary study using lactose as a model compound", *Energy conversion and management*, vol. 114, pp. 122-141, 2019.
- [11] M. Wappler, D. Unguder, X. Lu, H. Ohlmeyer, H. Teschke, W. Lueke, "Building the green hydrogen market—Current state and outlook on green hydrogen demand and electrolyzer manufacturing", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 33551-33570, 2022.
- [12] D. Rocha, T. De Souza, C. Coronado, J. Silveira, R. Silva, "Exergoenvironmental analysis of hydrogen production through glycerol steam reforming", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 1385-1402, 2021.
- [13] C.-W. Huang, B.-S. Nguyen, J.C.-S. Wu, V.-H. Nguyen, "A current perspective for photocatalysis towards the hydrogen production from biomass-derived organic substances and water", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 18144-18159, 2020.
- [14] K. Kousi, N. Chourdakis, H. Matralis, D. Kontarides, C. Papadopoulou, X. Verykios, "Glycerol steam reforming over modified Ni-based catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol. 518, pp. 129-141, 2016.
- [15] A. AlNouss, M. Ibrahim, S.A. Al-Sobhi, "Potential energy savings and greenhouse gases (GHGs) emissions reduction strategy for natural gas liquid (NGL) recovery: Process simulation and economic evaluation", *Journal of Cleaner Production*, vol.194, pp. 525-539, 2018.
- [16] T.N. Do, J. Kim, "Process development and techno-economic evaluation of methanol production by direct CO<sub>2</sub> hydrogenation using solar-thermal energy", *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, vol. 33, pp. 461-472, 2019.
- [17] M. Shamsi, S. Moghaddas, E. Naeiji, S. Farokhi, "Techno-economic, energy, exergy, and environmental comparison of hydrogen production from natural gas, biogas, and their combination as feedstock", *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol.48, pp. 8971-8987, 2023.
- [18] I.I. Olateju, C. Gibson-Dick, S.C.O. Egede, A. Giwa, "Process development for hydrogen production via water-gas shift reaction using aspen HYSYS", *International Journal of Engineering Research in Africa*, vol. 30, pp. 144-153, 2017.
- [19] P. Queirós, M. Costa, R. Carvalho, "Co-combustion of crude glycerin with natural gas and hydrogen", *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 34, pp. 2759-2767, 2013.
- [20] M.D. Bohon, B.A. Metzger, W.P. Linak, C.J. King, W.L. Roberts, "Glycerol combustion and emissions", *Proceedings of the combustion institute*, vol.33, pp.2717-2724, 2011.
- [21] A. Boyano, A. Blanco-Marigorta, T. Morosuk, G. Tsatsaronis, "Exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming process for hydrogen production", *Energy*, vol. 36, pp.2202-2214, 2011.
- [22] S. Authayanun, A. Arpornwichanop, Y. Patcharavorachot, W. Wiyaratn, S. Assabumrungrat, "Hydrogen production from glycerol steam reforming for low-and high-temperature PEMFCs", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.36, pp. 267-275, 2011.
- [23] D. Unlu, N.D. Hilmioglu, "Application of aspen plus to renewable hydrogen production from glycerol by steam reforming", *International journal of hydrogen energy*, vol. 45, pp. 3509-3515, 2020.
- [24] M. Shamsi, S. Farokhi, M. Pourghafari, A. Bayat, "Tuning the natural gas dew point by Joule-Thomson and Mechanical Refrigeration processes: A comparative energy and exergy analysis", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 212, pp.110270, 2022.
- [25] T.J. Kotas, *The exergy method of thermal plant analysis*, Paragon Publishing, 2012.

- [26] M. Mehrpooya, M.J. Zonouz, "Analysis of an integrated cryogenic air separation unit, oxy-combustion carbon dioxide power cycle and liquefied natural gas regasification process by exergoeconomic method", *Energy conversion and management*, vol.139, pp. 245-259, 2017.
- [27] M.S. Macedo, E. Kraveva, H. Ehrich, M. Soria, L.M. Madeira, "Hydrogen production from glycerol steam reforming over Co-based catalysts supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlZnOx and AlLaOx", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 33239-33258, 2022.
- [28] M.E. Sad, H.A. Duarte, C. Vignatti, C. Padró, C.R. Apestequia, "Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization", *international journal of hydrogen energy*, vol.40, pp. 6097-6106, 2015.
- [29] S. Adhikari, S.D. Fernando, S.F. To, R.M. Bricka, P.H. Steele, A. Haryanto, "Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts", *Energy & Fuels*, vol. 22, pp. 1220-1226, 2008.
- [30] M. Sagharizade, T. Asadi, B. Abolpour, "Designing a new method to remove carbon dioxide as an environmental pollutant and produce methanol", *SN Applied Sciences*, vol.1, pp. 994, 2019.
- [31] Y. Qian, J. Liu, Z. Huang, A. Kraslawski, J. Cui, Y. Huang, "Conceptual design and system analysis of a poly-generation system for power and olefin production from natural gas", *Applied energy*, vol. 86, pp. 2088-2095, 2009.
- [32] A.M.E.H. Chehade, E.A. Daher, J.C. Assaf, B. Riachi, W. Hamd, "Simulation and optimization of hydrogen production by steam reforming of natural gas for refining and petrochemical demands in Lebanon", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 33235-33247, 2020.
- [33] Y.K. Salkuyeh, B.A. Saville, H.L. MacLean, "Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from natural gas using current and emerging technologies", *International Journal of hydrogen energy*, vol. 42, pp. 18894-18909, 2017.
- [34] U. Hamid, A. Rauf, U. Ahmed, M.S.A.S. Shah, N. Ahmad, "Techno-economic assessment of process integration models for boosting hydrogen production potential from coal and natural gas feedstocks", *Fuel*, vol. 266, pp. 117111, 2020.
- [35] H. Ishaq, I. Dincer, "Comparative assessment of renewable energy-based hydrogen production methods", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 135, pp. 110192, 2021.
- [36] K. Li, Y. Gao, S. Zhang, G. Liu, "Study on the energy efficiency of bioethanol-based liquid hydrogen production process", *Energy*, vol. 238, pp. 122032, 2022.
- [37] E. Akrami, I. Khazaei, A. Gholami, "Comprehensive analysis of a multi-generation energy system by using an energy-exergy methodology for hot water, cooling, power and hydrogen production", *Applied Thermal Engineering*, vol.129, pp. 995-1001, 2018.
- [38] H. Ghaebi, B. Farhang, T. Parikhani, H. Rostamzadeh, "Energy, exergy and exergoeconomic analysis of a cogeneration system for power and hydrogen production purpose based on TRR method and using low grade geothermal source", *Geothermics*, vol. 71, pp. 132-145, 2018.