



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มี
การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงอโตไธเทอร์มัลแบบภายใน
Performance analysis of SOFC with proton-conducting electrolyte
for internally autothermal reforming operation

ดร.ญาณิพร พัชวรโชติ

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2555

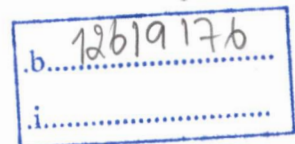
คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

RCH

๗ 251๑

2555



เลขหมู่.....

เลขทะเบียน 127291

สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

วันที่ 22 เดือน 11 ปี 2555

ให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการ
 เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของมีเทนแบบภายใน โดยได้ประยุกต์ใช้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงออกไซด์เทอร์มัลแบบภายใน
 แหล่งเงิน งบประมาณเงินรายได้ คณะวิศวกรรมศาสตร์
 ประจำปีงบประมาณ 2555 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 80,000 บาท
 ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2554 ถึง 30 กันยายน 2555
 ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด
 ดร. ญานีพร พืชวรรณเขต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เสนอการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงของมีเทนแบบภายใน โดยได้ประยุกต์ใช้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงออกไซด์เทอร์มัลแบบภายใน เซลล์เชื้อเพลิงเพื่อลดการเกิดคาร์บอนที่กำลังเป็นปัญหาสำคัญในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำแบบภายใน ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงจะใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบ 1 มิติ ร่วมกับแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี โดยสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่พิจารณาคือค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง ผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนดำเนินงานภายใต้สิ่งแวดล้อมของปฏิกิริยารีฟอร์มมิงออกไซด์เทอร์มัลจะเกิด ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นสาเหตุหลักในการเกิดคาร์บอนน้อยลง นอกจากนี้ยังศึกษาผลของเงื่อนไขการดำเนินงานที่สำคัญต่างๆ เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน กระแสไฟฟ้า และอัตราการใช้เชื้อเพลิง ที่มีต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน และพลังงานที่ต้องการ ผลจากการศึกษาบ่งชี้ว่าอุณหภูมิในการดำเนินงานมีผลกระทบสำคัญต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง การเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ และพลังงานความร้อนที่เกิดขึ้น

Keywords : เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน; การเกิดรีฟอร์มมิงแบบภายในโดยตรง; ปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบออกไซด์เทอร์มัล; การวิเคราะห์ทางทฤษฎี

Research Title: Performance analysis of SOFC with proton-conducting electrolyte for.....
Internally autothermal reforming operation.....

Researcher: Dr. Yaneeporn Patcharavorachot.....

Faculty: Engineering..... **Department:** School of Chemical Engineering.....

ABSTRACT

This study presents a performance analysis of a proton-conducting SOFC (SOFC-H⁺) with internal reforming of methane. The autothermal reforming within the SOFC-H⁺ stack is considered to be a potential solution of the carbon formation problem facing in operation of internal steam reforming SOFC-H⁺. A one-dimensional, steady-state model of the SOFC-H⁺ coupled with a detailed electrochemical model is employed to investigate its performance in terms of power density and fuel cell efficiency. The simulation results show that when SOFC-H⁺ is operated under an autothermal reforming environment, the presence of carbon monoxide, which is a major cause of carbon formation, in the fuel cell stack decreases. Effect of key operating parameters, such as temperature, steam-to-carbon and oxygen-to-carbon feed ratios, current density and fuel utilization, on the SOFC-H⁺ performance in terms of electrical efficiencies and energy demand is also investigated. The results indicate that operating temperatures has strong influence on SOFC-H⁺ performance, carbon monoxide production and heat generation.

Keywords : Proton-conducting SOFC; Direct internal reforming; Autothermal reforming; Theoretical analysis

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2555 ผู้วิจัยขอขอบคุณแหล่งทุนสนับสนุนดังกล่าว มา ณ โอกาสนี้ นอกจากนี้ผู้วิจัยยังขอขอบคุณ ผศ.ดร.อมรชัย อภรณ์วิชานพ ที่ให้ความช่วยเหลือในการตรวจทานต้นฉบับบทความวิจัย และให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่อการวิจัย

ดร. ญาณิพร พัชรวรโชติ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

| | หน้า |
|--|-----------|
| บทคัดย่อภาษาไทย | ก |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | ข |
| กิตติกรรมประกาศ | ค |
| สารบัญ | ง |
| สารบัญตาราง | ฉ |
| สารบัญภาพ | ช |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย | 5 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย | 5 |
| 1.4 ระเบียบวิธีวิจัย | 6 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 6 |
| 1.6 ภาพรวมของรายงาน | 7 |
| 1.7 การเผยแพร่ผลงานวิจัย | 7 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 8 |
| 2.1 เซลล์เชื้อเพลิง | 8 |
| 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง | 8 |
| 2.3 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง | 10 |
| 2.4 การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิง | 12 |
| 2.5 การเกิดรีฟอร์มมิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง | 12 |
| 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 14 |
| บทที่ 3 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดรีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลภายในเซลล์เชื้อเพลิง | 17 |
| 3.1 รูปร่างของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สร้างแบบจำลอง | 17 |
| 3.2 การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดรีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลภายในเซลล์เชื้อเพลิง | 18 |
| 3.3 แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดรีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลภายในเซลล์เชื้อเพลิง | 18 |
| บทที่ 4 ผลและการอภิปรายผล | 23 |
| 4.1 ผลของอุณหภูมิ | 31 |
| 4.2 ผลของอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนและอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน | 31 |
| 4.3 ผลของความหนาแน่นกระแสเฉลี่ย | 32 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|-------------------------------------|------|
| 4.4 ผลของอัตราการใช้เชื้อเพลิง..... | 32 |
| บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย..... | 33 |
| เอกสารอ้างอิง..... | 34 |
| ภาคผนวก..... | |
| ภาคผนวก ก..... | |
| ภาคผนวก ข..... | |
| ประวัตินักวิจัย..... | |



สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (a) อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน และ (b) อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน..... | 10 |
| 3.1 ค่าคงที่สมดุลในการเกิดปฏิกิริยาและ Arrhenius kinetic parameter | 21 |
| 3.2 Van't Hoff parameters สำหรับการดูดซับของสาร | 21 |
| 3.3 แบบจำลองไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน | 23 |
| 4.1 เงื่อนไขการดำเนินงาน รูปร่างของเซลล์และคุณสมบัติของวัสดุที่ใช้ในการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน..... | 24 |
| 4.2 ช่วงของเงื่อนไขการดำเนินงานที่ใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลภายใน..... | 26 |



สารบัญภาพ

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (a) อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน และ (b) อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน..... | 10 |
| 2.2 กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริง ค่าศักย์ไฟฟ้าที่อุดมคติ และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่ความเข้มกระแสต่างๆ..... | 11 |
| 2.3 ลักษณะการออกแบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (a) แบบท่อ และ (b) แบบแผ่น | 12 |
| 3.1 แผนภาพการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน..... | 18 |
| 4.1 การแจกแจงอัตราการไหลโดยโมลของก๊าซทั้งหมดใน (a) ช่องการไหลของเชื้อเพลิง และ (b) ช่องการไหลของอากาศ ภายใต้สภาวะการดำเนินงานปกติ | 25 |
| 4.2 ผลของอุณหภูมิ อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน ที่มีต่อ (a) ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (b) ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้า (c) ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ และ (d) ความร้อนสุทธิที่ผลิตได้..... | 27 |
| 4.3 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และอัตราการใช้เชื้อเพลิง ที่มีต่อ (a) ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (b) ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้า (c) ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ และ (d) ความร้อนสุทธิที่ผลิตได้ | 29 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันการขยายตัวของประชากรและการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจและอุตสาหกรรมเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้ความต้องการใช้พลังงานภายในประเทศมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ปริมาณของเชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil fuel) (ได้แก่ น้ำมันปิโตรเลียม ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน) ที่เป็นเชื้อเพลิงหลักในการผลิตพลังงานเริ่มมีปริมาณลดน้อยลง ทำให้จำเป็นต้องมีการนำเข้า ปัจจุบันราคาของเชื้อเพลิงดังกล่าวยังคงมีความผันผวนไปในแนวทางที่สูงขึ้นตามสถานการณ์ทางเศรษฐกิจ นอกจากนี้การผลิตพลังงานที่ได้มาจากกระบวนการทางความร้อนที่เกี่ยวข้องกับการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลยังปลดปล่อยก๊าซที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม เช่น ก๊าซเรือนกระจก (greenhouse gas) อีกด้วย ดังนั้นการพัฒนาทางด้านพลังงานในปัจจุบันจึงมุ่งเน้นไปยังการแสวงหาแหล่งพลังงานทดแทน (renewable energy) และคิดค้นเทคโนโลยีในการผลิตพลังงานไฟฟ้าทางเลือกใหม่ที่มีประสิทธิภาพสูงและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) ถือว่าเป็นอีกหนึ่งพลังงานทางเลือก (alternative energy) ที่กำลังได้รับความนิยมในปัจจุบัน และเริ่มมีบทบาทสำคัญต่อการผลิตพลังงานไฟฟ้าภายในประเทศ เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ผลิตพลังงานไฟฟ้าที่สามารถเปลี่ยนพลังงานเคมีของก๊าซเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนที่ไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยไม่ต้องอาศัยกระบวนการเผาไหม้ ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการผลิตพลังงานไฟฟ้าค่อนข้างสูง และยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเพียงน้ำบริสุทธิ์และความร้อนเท่านั้น จึงไม่มีการปลดปล่อยก๊าซไอเสียที่เป็นมลภาวะทางอากาศอีกด้วย

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่มีความน่าสนใจและกำลังมีการพัฒนากันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สามารถดำเนินงานได้ที่อุณหภูมิสูงในช่วง 600 ถึง 1000 องศาเซลเซียส จึงมีประสิทธิภาพในการผลิตพลังงานไฟฟ้าสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายตั้งแต่การผลิตไฟฟ้าขนาดเล็กที่ใช้ในครัวเรือน ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม หรืออาจจะเป็นโรงผลิตไฟฟ้าขนาดใหญ่ที่สามารถแจกจ่ายไฟฟ้าให้ทั้งชุมชนก็ได้ ข้อดีของการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูง คือ ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วโดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีราคาแพง สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลายหลาย (เช่น ก๊าซธรรมชาติ มีเทน เอทานอล เมทานอล แอมโมเนีย หรือน้ำมันดีเซล) และยังสามารถนำก๊าซที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งมีอุณหภูมิสูงมาใช้งานในกระบวนการผลิตพลังงานความร้อนร่วม หรือนำมาใช้งานร่วมกับอุปกรณ์อื่นๆ ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพโดยรวมของระบบการผลิตไฟฟ้าได้ (Hussain และคณะ 2006) นอกจากนี้การใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็ง (เซรามิก) จึงไม่มีปัญหาการจัดการน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยาและระบบของเซลล์เชื้อเพลิงก็จะไม่เกิดการกัดกร่อนอีกด้วย

เมื่อพิจารณาชนิดของอิเล็กโทรไลต์ที่สามารถนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง พบว่าสามารถใช้อิเล็กโทรไลต์ได้ 2 แบบ คือแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน (oxygen-ion

conducting electrolyte: SOFC-O²⁻) กล่าวคือออกซิเจนไอออนเป็นสารพาประจุในอิเล็กโทรไลต์ และแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอน (proton-conducting electrolyte: SOFC-H⁺) กล่าวคือโปรตอนเป็นสารพาประจุในอิเล็กโทรไลต์ และเนื่องจากความแตกต่างในการนำไอออน ตำแหน่งของการเกิดน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดจึงมีความแตกต่างกันด้วย โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน น้ำจะเกิดขึ้นทางด้านขั้วแอโนด ส่วนเซลล์เชื้อเพลิงที่มีความสามารถในการนำโปรตอน น้ำจะเกิดขึ้นทางด้านขั้วแคโทด จากการสำรวจงานวิจัยที่ผ่านมาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันพบว่ามีการศึกษาและพัฒนาเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออนกันอย่างแพร่หลาย (Chan และคณะ, 2001; Aguiar และคณะ, 2004; Hernandez-Pacheco และคณะ, 2005; Hussain และคณะ, 2006; Patcharavorachot และคณะ, 2008; Arpornwichanop และคณะ, 2009) แต่เมื่อมีการพัฒนาวัสดุที่เป็นออกไซด์แข็งที่มีความสามารถในการนำโปรตอนเกิดขึ้น การศึกษาเกี่ยวกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนจึงเริ่มเข้ามามีบทบาทสำคัญในการวิจัยและพัฒนาการผลิตไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากการเกิดน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีทางด้านขั้วแคโทด ทำให้ความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนทางขั้วแอโนดมีค่าเพิ่มมากขึ้น เพราะไม่ถูกเจือจางด้วยน้ำ ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย (Demin และ Tsiakaras, 2001; Taherparvar และคณะ, 2003; Epifanio และคณะ, 2008; Jamsak และคณะ, 2006; Ni และคณะ, 2008; Zamfirescu และ Dincer, 2009; Arpornwichanop และคณะ, 2010; Patcharavorachot และคณะ, 2010) แต่อย่างไรก็ตามจากผลงานที่ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้งแบบที่นำออกซิเจนไอออนและแบบที่นำโปรตอน โดยใช้แบบจำลองไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง (Patcharavorachot และคณะ, 2008; Patcharavorachot และคณะ, 2010b) พบว่าภายใต้การออกแบบและสภาวะการดำเนินงานเดียวกัน (อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสและความดันบรรยากาศ) แม้ว่าการเกิดน้ำที่ขั้วแคโทดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนจะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎี (หรือค่าศักย์ไฟฟ้าสูงที่สุดที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตได้) มีค่าสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออนก็ตาม แต่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนสามารถผลิตกำลังไฟฟ้าได้น้อยกว่าและมีช่วงการผลิตกระแสไฟฟ้าแคบกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออนค่อนข้างมาก ทั้งนี้สาเหตุหลักที่ทำให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดมีความแตกต่างก็คือค่าการนำไอออน (ionic conductivity) ของอิเล็กโทรไลต์ โดยอิเล็กโทรไลต์แบบที่มีการนำโปรตอนมีค่าการนำไอออนน้อยกว่า จึงส่งผลให้เกิดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าที่ชั้นอิเล็กโทรไลต์ (ohmic loss) มากกว่าการใช้อิเล็กโทรไลต์แบบที่มีการนำออกซิเจนไอออน

อย่างไรก็ดีเมื่อพิจารณาถึงอัตราการก๊าซเชื้อเพลิงหรือก๊าซไฮโดรเจน (fuel utilization) ของเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดแล้วพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนมีการใช้ก๊าซไฮโดรเจนอย่างสมบูรณ์ ทำให้ไม่จำเป็นต้องมีกระบวนการเผาไหม้ก๊าซไฮโดรเจนที่เหลือ (afterburner) ส่งผลให้ระบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนเป็นระบบที่ง่ายและมีขนาดเล็ก และยังไม่ก่อให้เกิดมลภาวะทางอากาศที่เกิดจากการเผาไหม้ก๊าซที่เหลืออีกด้วย นอกจากนี้จากการศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนและแบบที่นำโปรตอนภายใต้การ

ดำเนินงานที่อุณหภูมิต่างๆ (Patcharavorachot และคณะ, 2010a) พบว่าประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะมีค่ามากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำลงในช่วง 650 ถึง 710 องศาเซลเซียส ซึ่งจากผลการจำลองกระบวนการที่ได้ชี้ให้เห็นว่าความสามารถในการนำโปรตอนของอิเล็กโทรไลต์จะมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง หรืออาจจะกล่าวได้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนเหมาะกับการดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (intermediate temperature) โดยเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงสามารถดำเนินงานได้ในช่วงอุณหภูมิต่ำลงจะทำให้สามารถเลือกใช้วัสดุได้หลากหลายมากขึ้น ซึ่งจะช่วยลดค่าใช้จ่ายในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิง ทั้งยังใช้ระยะเวลาในการเปิดและหยุดเครื่องได้สั้นลงด้วย ด้วยเหตุนี้ แม้ว่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนจะมีสมรรถนะในการผลิตไฟฟ้าต่ำกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบออกซิเจนไอออนก็ตาม แต่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนยังคงมีประเด็นที่ความน่าสนใจและยังได้รับการวิจัยและพัฒนาอย่างต่อเนื่องในปัจจุบัน จึงมีความเป็นไปได้ที่จะทำการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนให้มีความเทียบเท่ากับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออน โดยที่ระบบของเซลล์เชื้อเพลิงมีขนาดเล็กกว่าและยังสามารถดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าด้วย

จากที่กล่าวไปข้างต้นว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลาย เพราะการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งในช่วง 600 ถึง 1000 องศาเซลเซียสนั้น เป็นช่วงอุณหภูมิเดียวกันกับที่ก๊าซเชื้อเพลิงสามารถเกิดการเปลี่ยนรูป (reform) ให้เป็นก๊าซสังเคราะห์ที่เต็มไปด้วยก๊าซไฮโดรเจน ดังนั้นจึงสามารถป้อนก๊าซเชื้อเพลิงเหล่านี้เข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทางด้านขั้วแอโนด แล้วก๊าซเชื้อเพลิงจะเกิดการเปลี่ยนรูปภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก (external reformer) ในการเปลี่ยนรูปเป็นก๊าซไฮโดรเจน ทำให้ต้นทุนการผลิตและระบบการผลิตมีความซับซ้อนลดลง (Fellow, 1998; Ahmed และ Foger, 2000) ซึ่งจะเรียกการดำเนินการนี้ว่าการเกิดรีฟอร์มมิ่งของเชื้อเพลิงภายในเซลล์เชื้อเพลิง (internal reforming SOFC: IR-SOFC) นอกจากนี้การที่ไฮโดรเจนถูกใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าอย่างต่อเนื่อง ทำให้ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเปลี่ยนรูปของก๊าซเชื้อเพลิง (reforming process) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่จำกัดด้วยเงื่อนไขสมดุลเคมี เกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์มากขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นจึงพบงานวิจัยส่วนหนึ่งที่ศึกษาการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิง (Achenbach, 1994; Ferguson และคณะ, 1996; Demin และ Tsiakaras, 2001; Aguiar และคณะ, 2004; Assabumrungrat และคณะ, 2004; Assabumrungrat และคณะ, 2005; Jamsak และคณะ, 2006; Jamsak และคณะ, 2007) เมื่อพิจารณากระบวนการเปลี่ยนรูปของก๊าซเชื้อเพลิง (reforming process) พบว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งที่มีการศึกษาและนำไปใช้งานอย่างแพร่หลายมีด้วยกัน 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (steam reforming) ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) และปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบออโตเทอร์มัล (autothermal reforming) เมื่อพิจารณาการเกิดรีฟอร์มมิ่งของก๊าซเชื้อเพลิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงพบว่ากระบวนการเปลี่ยนภาพที่นำมาใช้ส่วนใหญ่คือ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ทั้งนี้เป็นเพราะเป็นกระบวนการที่ให้ผลได้ของก๊าซไฮโดรเจนมากที่สุด (Rabenstein และ Hacker, 2008) และเมื่อ

พิจารณาถึงความสามารถในการแลกเปลี่ยนความร้อนที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงแล้วพบว่า ความร้อนที่ปล่อยจากปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถนำไปใช้สำหรับปฏิกิริยาดูดความร้อนของการเกิดรีฟอร์มมิ่ง โดยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งจะใช้ความร้อนเพียงครึ่งหนึ่งของความร้อนที่ผลิตได้ นอกจากนี้ยังมีขั้นตอนที่ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเย็นลง ทำให้ลดความต้องการในการป้อนอากาศทางด้านแคโทดให้มากเกินพอ อย่างไรก็ตามจากการค้นคว้างานวิจัยพบว่า การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนสูงมาก ทำให้ยังคงต้องการพลังงานปริมาณสูงมากในการดำเนินงานปฏิกิริยา นอกจากนี้ข้อจำกัดสำคัญสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิง คือ เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานไปได้ระยะหนึ่งแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเสื่อมสภาพลง ทั้งนี้เป็นเพราะการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำภายในเซลล์เชื้อเพลิงมีโอกาสที่จะเกิดการสะสมของคาร์บอนในระหว่างการดำเนินงาน (Laosiripojana และ Assabumrungrat, 2005; Dokmaingam และคณะ, 2010) ส่งผลให้ต้องมีการป้อนน้ำให้มากเกินพอเพื่อป้องกันการเกิดปัญหาดังกล่าว (Hiei และคณะ, 1996) และจากผลงานที่ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน ที่ดำเนินงานภายใต้สภาวะการเกิดรีฟอร์มมิ่งของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง (Arpornwichanop และคณะ, 2010) โดยการใช้แบบจำลอง 1 มิติที่สภาวะคงตัวร่วมกับแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี พบว่าสำหรับการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน ที่มีการเกิดรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง (Direct internal reforming: DIR-SOFC) แม้ว่าการผลิตน้ำทางขั้วแคโทดจะทำให้ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีเพิ่มมากขึ้นก็ตาม แต่การที่ทางด้านขั้วแอโนดมีปริมาณน้ำซึ่งจำเป็นต่อปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งและปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟน้อยลงนั้น เป็นสาเหตุให้น้ำที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกเตอร์แก๊สซิฟกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ไม่เพียงพอ ส่งผลให้ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ปรากฏอยู่ในช่องการไหลของเซลล์เชื้อเพลิงมีปริมาณสูงอยู่ (ประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์) ซึ่งหากมีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์สะสมอยู่ในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นเวลานานๆแล้วจะทำให้มีโอกาสที่จะเกิดการสะสมขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง โดยคาร์บอนที่เกิดขึ้นนั้นจะทำให้ค่าแอกติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ส่งผลให้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงตามไปด้วย ด้วยเหตุนี้จึงเริ่มมีความพยายามที่จะพัฒนากระบวนการเปลี่ยนรูปของก๊าซเชื้อเพลิงที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงทั้งการวิจัยทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยา และการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิง (Fellows, 1998; Al-Qattan และคณะ, 2004) จากการสำรวจงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การเพิ่มก๊าซออกซิเจนเข้าไปยังปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (ทำให้เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบออกโตเทอร์มัล) นอกจากจะลดความต้องการในการป้อนพลังงานจากภายนอกแล้ว (Authayanun และคณะ, 2010) แต่ยังสามารถยับยั้งการเกิดการสะสมของคาร์บอนได้อีกด้วย (Laosiripojana และ Assabumrungrat, 2005; Laosiripojana และคณะ, 2007) ดังนั้นในการศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบออกโตเทอร์มัลของก๊าซเชื้อเพลิงภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจและมีความท้าทายเป็นอย่างมาก เพราะการรวมกันระหว่างปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน รวมถึงปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิง อาจทำให้การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นและการจัดการเรื่องสมดุลทางด้านพลังงานภายในเซลล์เชื้อเพลิงยังมีความซับซ้อนมากขึ้น นอกจากนี้ในการผลิตไฟฟ้าด้วยกระบวนการดังกล่าวยังจำเป็นต้องพิจารณาถึงอัตราส่วนในการเติมก๊าซ

เชื้อเพลิง น้ำ และก๊าซออกซิเจนเข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิง ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนซึ่งจะสัมพันธ์กับปริมาณไฟฟ้าที่ผลิตได้ และความเป็นไปได้ในการเกิดคาร์บอนสะสมในเซลล์เชื้อเพลิงไปพร้อมๆกันด้วย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะวิเคราะห์และปรับปรุงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบอโตเทอร์มัลภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยการวิเคราะห์จะพิจารณาสถานะที่ใช้ในการดำเนินงาน ที่มีผลต่อสมรรถนะการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง รวมถึงปริมาณของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการดำเนินงานด้วย ยิ่งไปกว่านั้นเพื่อให้การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ ในงานวิจัยนี้ยังมุ่งเน้นที่จะวิเคราะห์การจัดการสมดุลทางด้านพลังงานที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลางและมีการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง

1.2.2 เพื่อศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลางและมีการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง

1.2.3 เพื่อศึกษาผลของสถานะการดำเนินงาน ที่มีผลต่อสมรรถนะการผลิตไฟฟ้าและการเกิดก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลางและมีการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.3.1 พัฒนาแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลางและมีการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์แบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยใช้สมการดุลมวล สมการดุลพลังงาน สมการปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องภายใต้เงื่อนไขสถานะคงตัว

1.3.2 ศึกษาผลของสถานะการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น อุณหภูมิ สัดส่วนการป้อนของไอน้ำต่อเชื้อเพลิง สัดส่วนการป้อนของออกซิเจนต่อเชื้อเพลิง ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และอัตราการใช้เชื้อเพลิง มีต่อสมรรถนะในการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนและการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์

1.3.3 ศึกษาผลของสถานะการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง เช่น อุณหภูมิ สัดส่วนการป้อนของไอน้ำต่อเชื้อเพลิง สัดส่วนการป้อนของออกซิเจนต่อเชื้อเพลิง ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และอัตราการใช้เชื้อเพลิง มีต่อการผลิตพลังงานความร้อนของเซลล์เชื้อเพลิง

1.4 ระเบียบวิธีวิจัย

1.4.1 ศึกษาหลักการพื้นฐานของเซลล์เชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน และกระบวนการรีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลทั้งที่เกิดขึ้นภายในและภายนอกเซลล์เชื้อเพลิง รวมถึงรวบรวมข้อมูลและตรวจสอบผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง การพัฒนาแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิง ข้อมูลพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในเซลล์เชื้อเพลิงและปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในกระบวนการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิง และสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยา เพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นสำหรับการดำเนินงานในขั้นตอนอื่นๆ

1.4.2 พัฒนาแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลางและมีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยใช้สมการดุลมวล สมการดุลพลังงาน และสมการปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายใต้เงื่อนไขสภาวะคงตัว โดยทำการเปรียบเทียบความถูกต้องของแบบจำลองกับข้อมูลผลการทดลองที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

1.4.3 ศึกษาสมรรถนะในการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลางและมีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง

1.4.4 ศึกษาผลของสภาวะการดำเนินงาน ที่มีต่อสมรรถนะในการผลิตไฟฟ้าและปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เกิดขึ้นของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน

1.4.5 ศึกษาผลของสภาวะการดำเนินงาน ที่มีต่อพลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง

1.4.6 วิเคราะห์และสรุปผล และจัดเตรียมรายงานและบทความวิชาการเพื่อตีพิมพ์เผยแพร่

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้องค์ความรู้ที่เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลางและมีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง ที่สามารถนำไปใช้ประยุกต์ใช้สำหรับการผลิตพลังงานไฟฟ้าภายในประเทศได้

1.5.2 ได้แบบจำลองคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่อธิบายการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของก๊าซ การกระจายตัวของกระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยสามารถนำแบบจำลองเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้ไปวิเคราะห์สมรรถนะและออกแบบระบบของเซลล์เชื้อเพลิง รวมทั้งนำไปใช้ในการหาสภาวะการดำเนินงานที่เหมาะสมของเซลล์เชื้อเพลิงได้อีกด้วย

1.5.3 ทราบถึงการประยุกต์ใช้กระบวนการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน

1.5.4 ทราบถึงผลของสภาวะการดำเนินงานต่างๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน ที่ดำเนินงานที่อุณหภูมิปานกลางและมีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลของเชื้อเพลิงภายในเซลล์เชื้อเพลิง

1.5.5 สามารถนำผลที่ได้จากการวิจัยไปเป็นแนวทางในการออกแบบ พัฒนาและปรับปรุงประสิทธิภาพของระบบการผลิตพลังงานไฟฟ้าโดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน

1.6 ภาพรวมของรายงาน

ในการนำเสนอรายงานฉบับนี้ได้แบ่งออกเป็น 5 บท โดยบทที่ 1 คือบทนี้เป็นบทที่นำเสนอความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย รวมถึงวัตถุประสงค์ ขอบเขต ระเบียบวิธีการวิจัย และประโยชน์ที่ได้รับในการวิจัยด้วย ส่วนบทที่ 2 จะนำเสนอทฤษฎีและรวบรวมผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง รวมถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอนด้วย

ในบทที่ 3 จะแสดงแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอนที่มีการเกิดรีฟอร์มมิงแบบอโตเทอร์มัลภายในเซลล์เชื้อเพลิง ส่วนบทที่ 4 จะนำเสนอผลของการวิเคราะห์สมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิง โดยพิจารณาบทบาทของสภาวะในการดำเนินงาน (อุณหภูมิ อัตราส่วนของไอน้ำต่อคาร์บอน อัตราส่วนของออกซิเจน ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และอัตราการใช้เชื้อเพลิง) ที่มีต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง การเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์และความร้อนที่เซลล์เชื้อเพลิงผลิตได้ และบทที่ 5 จะแสดงการสรุปผลการวิจัย

1.7 การเผยแพร่ผลงานวิจัย

จากการได้รับทุนสนับสนุนการทำวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2555 ผู้วิจัยได้นำผลการวิจัยบางส่วนไปเผยแพร่ในการประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ ในชื่อการประชุม the 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering ซึ่งจัดขึ้นในวันที่ 17-20 มิถุนายน 2555 เมืองลอนดอน ประเทศสหราชอาณาจักร โดยผลงานวิจัยดังกล่าวได้ลงตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ Computer Aided Process Engineering ฉบับที่ 30 ปี 2012 หน้า 307-311 ซึ่งอยู่ในฐานข้อมูล scopus ดังภาคผนวก ก นอกจากนี้ยังมีผลงานที่อยู่ระหว่างการพิจารณาตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ Chemical Engineering Research and Design (IF2011 = 1.968) ซึ่งอยู่ในฐานข้อมูล ISI ดังภาคผนวก ข

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เป็นอุปกรณ์ทางไฟฟ้าเคมีที่เปลี่ยนพลังงานเคมีของก๊าซเชื้อเพลิงและก๊าซออกซิเจนที่เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง จึงไม่มีการสูญเสียระหว่างการเปลี่ยนเชื้อเพลิงเป็นพลังงานความร้อน จากพลังงานความร้อนเป็นพลังงาน และพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแปลงพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงไปเป็นกระแสไฟฟ้าในช่วง 45-60% (Minh และ Takahashi, 1995) นอกจากนี้เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงเป็นเพียงน้ำบริสุทธิ์และความร้อนเท่านั้น การปล่อยของเสียจึงเป็นศูนย์ (zero emission) ซึ่งเป็นข้อดีหลักเมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้ในยานพาหนะ (Singhal, 2002; Larminie และ Dicks, 2003) ยิ่งไปกว่านั้นเซลล์เชื้อเพลิงเป็นระบบที่มีความไม่สลับซับซ้อนเพราะประกอบไปด้วยองค์ประกอบเพียง 3 ส่วน ได้แก่ สารพาประจุหรืออิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) คั่นอยู่ตรงกลางระหว่างขั้วอิเล็กโทรด (electrode) 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนด (anode) และขั้วแคโทด (cathode) และเนื่องจากไม่มีส่วนที่เคลื่อนที่ จึงไม่มีการสั่นที่ก่อให้เกิดเสียงดัง ซึ่งในส่วนนี้ยังเป็นผลดีต่อการนำเซลล์เชื้อเพลิงไปใช้งานในอุปกรณ์ไฟฟ้าแบบพกพาอีกด้วย (Barbir, 2005; Hayre และคณะ 2006)

เซลล์เชื้อเพลิงที่มีการพัฒนาขึ้นมาในปัจจุบันแบ่งออกเป็น 5 ประเภท ตามวัสดุที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ซึ่งจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ (Alkaline Fuel Cell: AFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน (Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC) เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนาทหลอมเหลว (Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC) และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแผ่นและแลกเปลี่ยนโปรตอนมีช่วงอุณหภูมิในการดำเนินงานต่ำที่สุดประมาณ 80 องศาเซลเซียส ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมีช่วงอุณหภูมิในการดำเนินงานสูงที่สุดประมาณ 1000 องศาเซลเซียส โดยช่วงอุณหภูมิในการดำเนินงานจะสามารถบ่งชี้ชนิดของก๊าซเชื้อเพลิงที่ใช้ สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานด้วยอุณหภูมิต่ำ (PEMFC, AFC และ PAFC) ต้องใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงเท่านั้น ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงที่ดำเนินงานด้วยอุณหภูมิสูง (MCFC และ SOFC) สามารถประยุกต์ใช้ก๊าซเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน เช่น ก๊าซธรรมชาติ มีเทน เมทานอลและเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงได้ โดยเชื้อเพลิงเหล่านี้จะสามารถเปลี่ยนรูปเป็นไฮโดรเจนได้ภายในเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งทั้งหมดที่กล่าวมานี้สามารถบ่งบอกถึงความทนต่อสิ่งเจือปนของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิดด้วย

2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

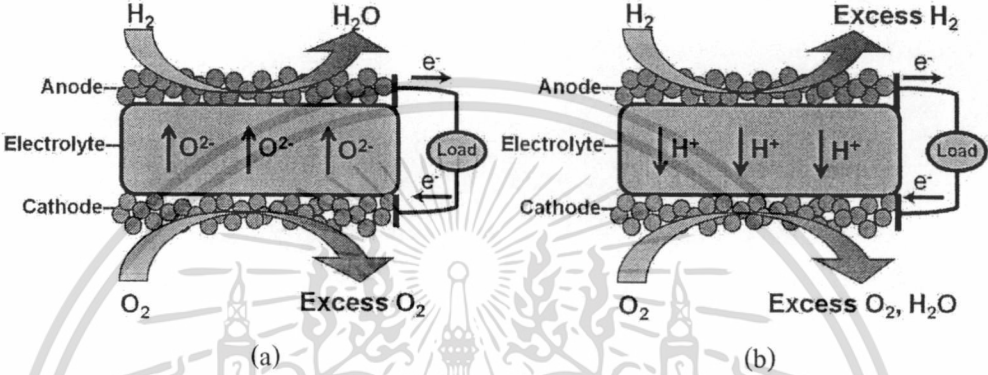
จากประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 5 ชนิด จะเห็นได้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (Solid oxide fuel cell: SOFC) เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่มีความน่าสนใจเพราะการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่เป็นของแข็ง

(เซรามิก) จะทำให้ไม่มีปัญหาการจับน้ำที่เกิดขึ้นและปัญหาเซลล์เกิดการกัดกร่อน นอกจากนี้การดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงในช่วง 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ส่งผลให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดอื่น และมีข้อดีต่างๆตามมา ได้แก่ ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเกิดขึ้นได้ดีโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะที่มีราคาแพง สามารถเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลายหลาย (เช่น มีเทน เมทานอล เอทานอล) เพราะเชื้อเพลิงจะสามารถเกิดการรีฟอร์มมิ่งได้ภายในเซลล์เชื้อเพลิง มีความทนทนต่อสิ่งเจือปนสูง แม้ว่าจะใช้เชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนนอกไซด์ก็ตาม และสามารถนำก๊าซที่ออกจากเซลล์เชื้อเพลิงซึ่งมีอุณหภูมิสูงมาใช้งานในกระบวนการผลิตพลังงานความร้อนร่วม

โครงสร้างหนึ่งหน่วยของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (single SOFC cell) ประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดแบบมีรู (porous electrode) 2 ขั้ว ได้แก่ แอโนดและแคโทด แยกออกจากกันโดยอิเล็กโทรไลต์ของแข็งแบบแน่น (dense) โดยปกติแล้วอิเล็กโทรไลต์ที่สามารถใช้ได้ภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมี 2 แบบ คืออิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน (Oxygen ion conducting) และอิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน (Proton conducting) ภาพที่ 2.1(a) และ 2.1(b) แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนและแบบที่มีความสามารถในการนำโปรตอน ตามลำดับ ความแตกต่างหลักระหว่างอิเล็กโทรไลต์ทั้งชนิดคือตำแหน่งของน้ำที่เซลล์เชื้อเพลิงสามารถผลิตได้ สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนน้ำจะเกิดขึ้นในด้านขั้วแอโนด ในขณะที่อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนน้ำจะเกิดขึ้นในด้านขั้วแคโทด

เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดออกซิเจนไอออน (O^{2-}) ขึ้นที่ขั้วแคโทด ซึ่งไอออนนั้นจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังพื้นผิวระหว่างขั้วแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ (anode|electrolyte interface) ณ บริเวณนี้ออกซิเจนไอออนจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมเลกุลของน้ำและอิเล็กตรอน (e^-) ออกมา โดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรภายนอก แล้ววนกลับเข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ขั้วแคโทด ณ พื้นผิวระหว่างขั้วแคโทดกับอิเล็กโทรไลต์ (cathode|electrolyte interface) ทำให้เกิดออกซิเจนไอออนอีกครั้งหนึ่ง (ดังภาพที่ 2.1(a)) จากการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์แบบที่นำออกซิเจนไอออน จะเห็นได้ว่าก๊าซเชื้อเพลิงจะถูกเจือจางโดยน้ำที่เกิดขึ้น และค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงก็จะมีค่าลดลง ในกรณีนี้จำเป็นต้องมีการป้อนเชื้อเพลิงให้มากเกินพอหรือนำก๊าซเชื้อเพลิงกลับที่ใช้ใหม่ เพื่อกำจัดผลของการเกิดน้ำดังกล่าวออกไป สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน ก๊าซไฮโดรเจนที่ป้อนเข้าทางด้านขั้วแอโนดจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอิเล็กตรอนและโปรตอน (H^+) โดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรภายนอกแล้วจะวนกลับมายังขั้วแคโทด เกิดเป็นกระแสไฟฟ้า ในขณะที่โปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังขั้วแคโทด แล้วจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ป้อนเข้ามาทางด้านขั้วแคโทดและอิเล็กตรอนที่มาจากวงจรภายนอก เกิดเป็นโมเลกุลของน้ำขึ้นมา (ดังภาพที่ 2.1(b)) โดยในกรณีนี้จำเป็นต้องรีไซเคิลก๊าซเชื้อเพลิง เพราะว่าน้ำไม่ได้เกิดขึ้นด้านแอโนด

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์แบบที่นำโปรตอน แสดงดังสมการที่ (2.1)-(2.3)



ภาพที่ 2.1 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (a) อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน และ (b) อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน

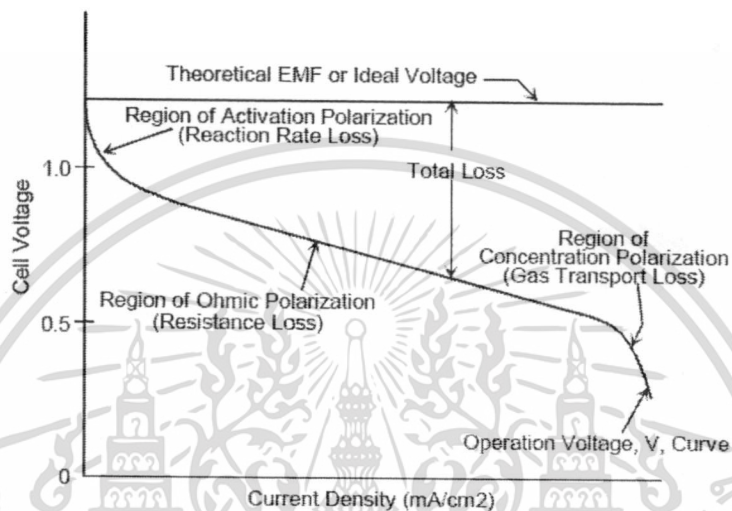
จากการสำรวจงานวิจัยที่ผ่านมาข้างต้นพบว่างานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์แบบที่นำออกซิเจนไอออน อย่างไรก็ตามตั้งแต่ปี 1982 Iwahara และคณะ ได้ทำการทดลองสร้างเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งอุณหภูมิสูงที่ใช้สตรอนเชียมซีเรียมเซรามิก (SrCeO₃-based ceramic) เป็นอิเล็กโทรไลต์และใช้แพลตทินัมเป็นอิเล็กโทรด และนำมาเมื่อนำเซลล์เชื้อเพลิงข้างต้นมาดำเนินงานที่อุณหภูมิในช่วง 800 ถึง 1000 องศาเซลเซียส พบว่าอิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้มีความสามารถในการนำโปรตอนได้เพราะสังเกตจากน้ำเกิดขึ้นทางด้านขั้วแอโนด แต่เมื่อพิจารณาค่ากำลังไฟฟ้าขาออกที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้พบว่ามีค่าน้อยเกินไปซึ่งไม่เหมาะกับการใช้งานจริง ทั้งนี้เนื่องจากในงานวิจัยนี้ได้ใช้เซลล์เชื้อเพลิงที่มีชั้นอิเล็กโทรไลต์หนาถึง 0.5 มิลลิเมตร ส่งผลให้ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้ามีค่าสูงตามไปด้วย

2.3 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

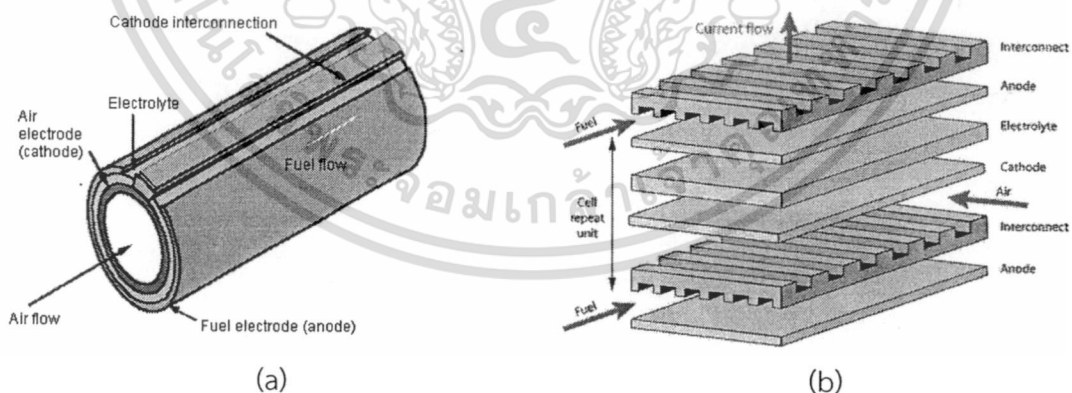
สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงสามารถพิจารณาได้จากเส้นโค้งที่มีความสัมพันธ์ระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้ากับค่ากระแสไฟฟ้า (voltage-current curve) ดังภาพที่ 2.2 ค่าศักย์ไฟฟ้าอุดมคติหรือค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีเป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูงที่สุดที่เซลล์เชื้อเพลิงจะสามารถผลิตได้ โดยค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีสามารถคำนวณโดยสมการของเนิร์ส (Nernst equation) อย่างไรก็ตามเมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านเข้ามายังเซลล์เชื้อเพลิง ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จะตกลงจากค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีทั้งนี้เนื่องจากเกิดความสูญเสียภายในเซลล์เชื้อเพลิง ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้มีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีเสมอ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงในภาพที่ 2.2 โดยความสูญเสียหลักที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงมี 3 ชนิด คือ (1) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (activation loss) (2) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า (ohmic loss) และ (3) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล (concentration loss) โดยกลไกของค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละชนิดก็จะมีผลสำคัญในช่วงค่ากระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกันด้วย ดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าที่แท้จริง ค่าศักย์ไฟฟ้าที่อุดมคติ และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่ความเข้มกระแสต่างๆ
ที่มา : Hirschenhofer et al., 1998



ภาพที่ 2.3 ลักษณะการออกแบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (a) แบบท่อ และ (b) แบบแผ่น
ที่มา : <http://www.pg.siemens.com/en/fuelcells/sofc/tubular/index.cfm> และ <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 การออกแบบเซลล์เชื้อเพลิง

โดยปกติแล้วค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดียวจะมีค่าน้อยกว่า 1 โวลต์ ดังนั้นในการผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงก็จำเป็นต้องนำเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เดี่ยวมาต่อกันแบบอนุกรมเพื่อที่จะทำให้ได้ศักย์ไฟฟ้ามากขึ้น ซึ่งจะเรียกการนำเซลล์มาต่ออนุกรมกันนี้ว่าสแตค (stack) ในปัจจุบันการออกแบบรูปร่างของ (geometry) ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งมีได้หลายชนิดแต่ที่ได้รับความนิยมมี 2 ชนิดคือแบบท่อ (tubular) และแบบแผ่น (planar) ดังแสดงในภาพที่ 3 เนื่องจากความแตกต่างในการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงในแต่ละรูปแบบนั้นจะก่อให้เกิดความแตกต่างในเส้นทางการไหลของกระแสและความต้องการการออกแบบรูปร่างภายในเซลล์เชื้อเพลิงที่แตกต่างกัน ในปัจจุบันได้มีการนำเสนอการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงแบบที่มีโครงสร้างรองรับ (Self-supported) สามารถสร้างได้ 2 แบบคือ แบบที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับ (electrolyte-supported) และใช้ไอเล็กโตรดเป็นโครงสร้างรองรับ (electrode-supported) แบบแรกเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับจะออกแบบให้ชั้นไอเล็กโตรไลต์มีความหนามากที่สุด (มากกว่า 150 ไมโครเมตร) ในขณะที่ชั้นไอเล็กโตรดมีความหนาไม่มาก ซึ่งชั้นไอเล็กโตรไลต์ที่หนาขึ้นก่อให้เกิดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าตามไปด้วย เพื่อลดค่าความสูญเสียนี้ เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์เป็นโครงสร้างรองรับจึงควรดำเนินงานภายใต้อุณหภูมิสูงๆ ประมาณ 1000 องศาเซลเซียส ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไอเล็กโตรดเป็นโครงสร้างรองรับ ชั้นแอโนดหรือชั้นแคโทดจะมีความหนามากที่สุด (ประมาณ 2 มิลลิเมตร) ในขณะที่ชั้นไอเล็กโตรไลต์จะเป็นองค์ประกอบที่บางที่สุด ทำให้สามารถลดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าลงได้ โดยเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไอเล็กโตรดเป็นโครงสร้างรองรับจะเหมาะสมสำหรับการดำเนินงานในช่วงอุณหภูมิปานกลาง (Virkar และคณะ, 2000) และเมื่อสำรวจงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่างานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นศึกษาสมรรถนะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่ใช้ไอเล็กโตรดเป็นโครงสร้างรองรับ (Aguiar และคณะ, 2004; Amornchai และคณะ, 2009; Amornchai และคณะ, 2010; Patcharavorachot และคณะ, 2010a) เนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ไอเล็กโตรดเป็นโครงสร้างรองรับจะมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลต่ำกว่า ทำให้สามารถดำเนินงานเซลล์เชื้อเพลิงที่สภาวะความหนาแน่นกระแส (current density) ได้สูงกว่า ส่งผลให้ได้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (power density) ที่มากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่มีโครงสร้างแบบอื่นๆ ด้วย (Patcharavorachot และคณะ, 2008; Patcharavorachot และคณะ, 2010b)

2.5 การเกิดรีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งสามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลาย เช่น มีเทน เอทานอล หรือเมทานอล แต่เชื้อเพลิงดังกล่าวจำเป็นต้องถูกเปลี่ยนรูปให้เป็นก๊าซสังเคราะห์ที่มีก๊าซไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งจำเป็นต่อการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่แอโนดเสียก่อน แนวทางหนึ่งในการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงก็คือการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ภายนอก (external reformer: ER-SOFC) ก่อนนำก๊าซที่ได้มาป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง อย่างไรก็ตามก็ยังมีอีกแนวทางหนึ่งที่น่าสนใจก็คือการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงภายในเซลล์เชื้อเพลิง (internal reforming: IR-SOFC) เนื่องจากอุณหภูมิในการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง (600 ถึง 1000 องศาเซลเซียส) อยู่ในช่วงเดียวกับการเกิดปฏิกิริยารี

ฟอร์มมิ่งเชื้อเพลิงไปเป็นก๊าซไฮโดรเจน ทั้งนี้ความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (ปฏิกิริยาคายความร้อน) จะถูกใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง (ปฏิกิริยาดูดความร้อน) จึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพโดยรวมแก่ระบบเซลล์เชื้อเพลิง โดยเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่เกิดการรีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงสามารถดำเนินงานได้ 2 รูปแบบ คือ การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อม (indirect internal reforming: IIR-SOFC) และการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรง (direct internal reforming: DIR-SOFC) โดยปกติแล้วการเกิดรีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยตรงจะมีประโยชน์มากกว่าการเกิดรีฟอร์มมิ่งภายในเซลล์เชื้อเพลิงโดยอ้อม ทั้งนี้เนื่องจากในระหว่างที่เซลล์เชื้อเพลิงทำงานจะมีการใช้ก๊าซไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่อง ส่งผลให้สมดุลของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งถูกเลื่อนไปทางขวา ทำให้ค่าการเปลี่ยน (conversion) ของเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น

สำหรับกระบวนการเปลี่ยนรูปก๊าซเชื้อเพลิง (reforming process) ที่สามารถเกิดได้ในเซลล์เชื้อเพลิง มีอยู่กัน 3 แบบหลักๆ คือ กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (steam reforming) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) และกระบวนการรีฟอร์มมิ่งแบบออโตเทอร์มัล (autothermal reforming) โดยกระบวนการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงแต่ละแบบนี้จะใช้สารเอเจนท์ (agent) ในการทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน ซึ่งเป็นผลให้สามารถผลิตก๊าซสังเคราะห์ได้ปริมาณของก๊าซไฮโดรเจนที่แตกต่างกันด้วย เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนรูปก๊าซเชื้อเพลิงทั้ง 3 กรณีพบว่า กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำเป็นกระบวนการที่ใช้กันแพร่หลายในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนเพราะให้ผลได้ของไฮโดรเจนปริมาณสูงที่สุดเมื่อเทียบกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งอื่นๆ (Rabenstein และ Hacker, 2008) แม้ว่าความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีภายในเซลล์เชื้อเพลิงจะสามารถนำมาใช้ในการปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำซึ่งต้องการพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาจำนวนมากก็ตาม ส่วนปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน ก๊าซเชื้อเพลิงจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนแล้วเกิดการเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์ แม้ว่าปฏิกิริยานี้จะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและไม่ต้องการความร้อนจากภายนอกก็ตาม แต่กระบวนการนี้ให้ผลได้ของไฮโดรเจนค่อนข้างต่ำและการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์นี้อาจเป็นการเพิ่มปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ให้กับระบบเซลล์เชื้อเพลิง ในขณะที่ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบออโตเทอร์มัลเป็นปฏิกิริยาที่เป็นกลางทางความร้อน ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาคายความร้อนของปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนจะสามารถป้อนให้กับปฏิกิริยาดูดความร้อนของปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ ส่งผลให้การเปลี่ยนรูปของก๊าซเชื้อเพลิงด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบออโตเทอร์มัลจึงไม่ต้องการพลังงานจากแหล่งพลังงานภายนอกเหมือนปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ และยังให้ผลได้ของไฮโดรเจนสูงกว่าปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Hoang และ Chan, 2007; De Castro และคณะ, 2010; Authayanun และคณะ, 2010) ยิ่งไปกว่านั้นยังมีรายงานว่า กระบวนการเปลี่ยนรูปของก๊าซเชื้อเพลิงด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบออโตเทอร์มัลมีโอกาสในการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์และเกิดคาร์บอนสะสมน้อยกว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำและปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วน (Hayre และคณะ, 2006)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง

เมื่อพิจารณาสมการการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีพบว่ามีการนำเสนอสมการที่ใช้อธิบาย ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้ง 3 ชนิด (ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย เนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย เนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล) ค่อนข้างหลากหลาย สำหรับค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยา ไฟฟ้าเคมีสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ 3 รูปแบบ ได้แก่ สมการไม่เชิงเส้นของบิวเลอร์-วอลเมอร์ (Butler-Volmer) สมการทาเฟล (Tafel equation) และสมการความสัมพันธ์ที่ได้จากการทดลอง (semi-correlation) อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบความถูกต้องในการอธิบายค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจาก ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ได้จากสมการทั้ง 3 รูปแบบแล้วพบว่า สมการไม่เชิงเส้นของบิวเลอร์-วอลเมอร์ให้ ความถูกต้องมากที่สุด (Hernandez-Pacheco และคณะ, 2004) ในส่วนของค่าความเข้มข้นกระแสไฟฟ้า แลกเปลี่ยน (exchange current density) ซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญในการคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้า สูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีนั้น งานวิจัยส่วนหนึ่งได้กำหนดให้เป็นค่าคงที่ (Chan และคณะ, 2001; Li และ Chyu, 2003; Burt และคณะ, 2004) ในขณะที่บางงานวิจัยได้นำเสนอว่าค่าความเข้ม กระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนเป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ค่าพลังงานกระตุ้น และค่าความดันย่อยของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์ (Costamagna และคณะ, 2004; Hernandez-Pacheco และคณะ, 2004; Qi และคณะ, 2005) นอกจากนี้ค่าความเข้มกระแสไฟฟ้าแลกเปลี่ยนยังสามารถได้มาจากความสัมพันธ์แบบกึ่งการ ทดลองซึ่งเป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิและค่าพลังงานกระตุ้นของขั้วอิเล็กโทรด (Aguiar และคณะ, 2004)

สำหรับค่าความต้านทานไฟฟ้า (ohmic resistance) ซึ่งอธิบายค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจาก ความต้านทานไฟฟ้านั้น ในบางงานวิจัยได้มีการกำหนดไว้เป็นค่าคงที่ (Nagata และคณะ, 2001; Haynes, 2002; Burt และคณะ, 2004) อย่างไรก็ตามเนื่องจากค่าความต้านทานไฟฟ้านี้มีความสัมพันธ์ ต่ออุณหภูมิเป็นอย่างมาก ดังนั้นงานวิจัยส่วนใหญ่ได้พิจารณาว่าค่าความต้านทานทางไฟฟ้าจะมีค่าขึ้นกับ อุณหภูมิเป็นสำคัญ (Ferguson และคณะ, 1996; Aguiar และคณะ, 2004; Ni และคณะ, 2007) โดย Aguiar และคณะ (2004) และ Ni และคณะ (2007) นำเสนอว่าค่าความต้านทานของอิเล็กโทรไลต์เท่านั้น ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ในขณะที่ Ferguson และคณะ (1996) ได้นำเสนอว่าค่าความต้านทานของอิเล็กโทรด และอิเล็กโทรไลต์มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ

ส่วนค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลที่เกิดจากผลการแพร่ของก๊าซภายในรูพรุนของแอโนดและแคโทดสามารถอธิบายได้ทั้งสมการการถ่ายโอนมวลภายในรูพรุน (Aguiar และคณะ, 2004; Qi และคณะ, 2005) หรือโดยการกำหนดค่าความเข้มกระแสไฟฟ้าจำกัด (Burt และคณะ, 2004) ก็ได้ โดยปกติแล้วการถ่ายโอนมวลตลอดอิเล็กโทรดที่มีรูพรุนสามารถอธิบายโดยแบบจำลองของฟิค (Fick's model) แบบจำลองดัสต์แก๊ส (dusty gas model) หรือแบบจำลองสเตฟาน-แมกซ์เวล (Stefan-Maxwell model) เมื่อพิจารณาแบบจำลองทั้ง 3 สมการพบว่าไม่นิยมใช้แบบจำลองสเตฟาน-แมกซ์เวล เพราะไม่รวมผลการแพร่ของก๊าซด้วยกลไก Knudsen (Knudsen diffusion) เข้าไปในสมการ ถ้าก๊าซ แพร่ผ่านรูพรุนด้วยกลไก Knudsen เป็นสำคัญ การทำนายการแพร่ของก๊าซผ่านรูพรุนด้วยแบบจำลอง ดัสต์แก๊สจะมีความถูกต้องมากกว่าแบบจำลองของฟิค Suwanwarangkul และคณะ (2003) ได้รายงาน

เอาไว้ว่าแบบจำลองดัดสตีแก๊สเป็นแบบจำลองที่เหมาะสมกับระบบก๊าซ H_2-H_2O และ $CO-CO_2$ มากที่สุด และแนะนำให้ใช้ในระบบหลายองค์ประกอบอย่าง $H_2-H_2O- CO-CO_2$ ด้วย โดย Suwanwarangkul และคณะ ได้ยืนยันว่าแบบจำลองดัดสตีแก๊สนี้จะมีความถูกต้องมากขึ้นเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานภายใต้สภาวะความเข้มข้นกระแสสูง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ำ และรูปทรงของขั้วอิเล็กโทรดมีขนาดเล็ก อย่างไรก็ตามแม้ว่าแบบจำลองดัดสตีแก๊สจะสามารถทำนายการแพร่ของก๊าซภายในรูปทรงขั้วได้ถูกต้องมากกว่าแบบจำลองของฟิคก็ตาม แต่แบบจำลองของฟิคก็นิยมถูกนำมาใช้มากกว่าและนำมาใช้ได้ง่ายกว่าแบบจำลองดัดสตีแก๊ส เพราะสมการในการวิเคราะห์เป็นแบบชัดเจน (explicit expression) จึงสามารถอธิบายการแพร่ของก๊าซได้ง่ายกว่า ในการสร้างแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง มีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาการถ่ายโอนของก๊าซภายในอิเล็กโทรดที่มีรูปทรงโดยการใชแบบจำลองของฟิค (Chan et al., 2001; Aguiar et al., 2004; Ni et al., 2007)

2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน

Demin และ Tsiakaras (2001) วิเคราะห์ประสิทธิภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์แบบนำโปรตอนเมื่อใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง โดยพิจารณาผลของความบริสุทธิ์ของก๊าซไฮโดรเจน ความชื้นของอากาศ และอัตราการใช้ก๊าซไฮโดรเจนและอากาศ (hydrogen and air utilization) ทั้งยังศึกษาผลของอุณหภูมิในการดำเนินงานต่อประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง จากการศึกษาพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนให้ประสิทธิภาพสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออน

Demin และคณะ (2002) ได้นำเสนอความเป็นไปได้ในการใช้เชื้อเพลิงที่มีองค์ประกอบของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอน เมื่อก๊าซมีเทนถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในระบบนี้ ค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนจะมีค่าสูงกว่าแบบที่นำออกซิเจนไอออน เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงทั้งสองชนิดดำเนินงานภายใต้เงื่อนไขการดำเนินงานเดียวกัน ดังนั้นประสิทธิภาพสูงสุดของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนจึงมีค่ามากกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำออกซิเจนไอออนถึง 15 เปอร์เซ็นต์ แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยทั้งสองฉบับจะนำเสนอเพียงค่าศักย์ไฟฟ้าทางทฤษฎีไม่ได้พิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง

Jamsak และคณะ (2007) ศึกษาสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งเมื่อใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงโดยพิจารณาผลของชนิดอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้ (อิเล็กโทรไลต์ที่นำไอออนและนำโปรตอน) จากงานวิจัยที่ผ่านมา (Jamsak และคณะ, 2006) พบว่าสมรรถนะทางทฤษฎีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนให้สมรรถนะที่ดีกว่าการใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน แต่เพื่อทำการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่แท้จริง ในงานวิจัยนี้พวกเขาจึงศึกษาถึงผลของความสูญเสียเนื่องจากการต้านทานไฟฟ้า ความสูญเสียเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และความสูญเสียอื่นๆ ที่มีต่อเซลล์เชื้อเพลิงด้วย จากการศึกษาพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออน (Ni-YSZ|YSZ|YSZ-LSM) กลับให้สมรรถนะที่แท้จริงดีกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอน (Pt|SCY|Pt) โดยค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ได้

จากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนมีค่าสูงกว่าแบบที่นำโปรตอนถึง 34 เท่า นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนให้สมรรถนะทางทฤษฎีสูงกว่าแบบนำออกซิเจนไอออน การพัฒนาเซลล์ชนิดนี้จึงไม่จำเป็นต้องลดความต้านทานรวมให้ลงมาเท่ากับค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำออกซิเจนไอออนก็ได้ อย่างไรก็ตามการลดเพียงความต้านทานของไอเล็กโตรไลต์อาจจะยังไม่เพียงพอที่จะปรับปรุงสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์แบบที่นำโปรตอน ดังนั้นควรพิจารณาความต้านทานในส่วนอื่นๆ เข้าร่วมด้วย ในงานวิจัยนี้ได้นำเสนอสมการในการหาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานทางไฟฟ้า อย่างไรก็ตามได้ประเมินค่าค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลการถ่ายโอนมวลจากการทดลองของ Iwahara (1996) ซึ่งสามารถละทิ้งได้เมื่อเซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสูงๆ

Ni และคณะ (2008) พัฒนาแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีเพื่อศึกษาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ใช้ก๊าซมีเทนเป็นเชื้อเพลิงทั้งแบบที่ใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่มีความสามารถในการนำโปรตอนและนำออกซิเจนไอออน โดยแบบจำลองที่พัฒนาขึ้นจะพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียทั้ง 3 ชนิด แบบจำลองของดัสตีถูกนำมาใช้เพื่ออธิบายการถ่ายโอนมวลของก๊าซหลายองค์ประกอบที่เกิดขึ้นภายในไอเล็กโตรดที่มีรูพรุน โดยการเปรียบเทียบการใช้ไอเล็กโตรไลต์ที่ต่างชนิดกันอย่างละเอียดนั้นจะทำให้เข้าใจถึงกลไกการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งทั้ง 2 แบบได้เป็นอย่างดี และยังสามารถบ่งชี้แหล่งสำคัญที่ทำให้เกิดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย ซึ่งจะเป็นข้อมูลที่เป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาระบบของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งได้ต่อไปในอนาคต

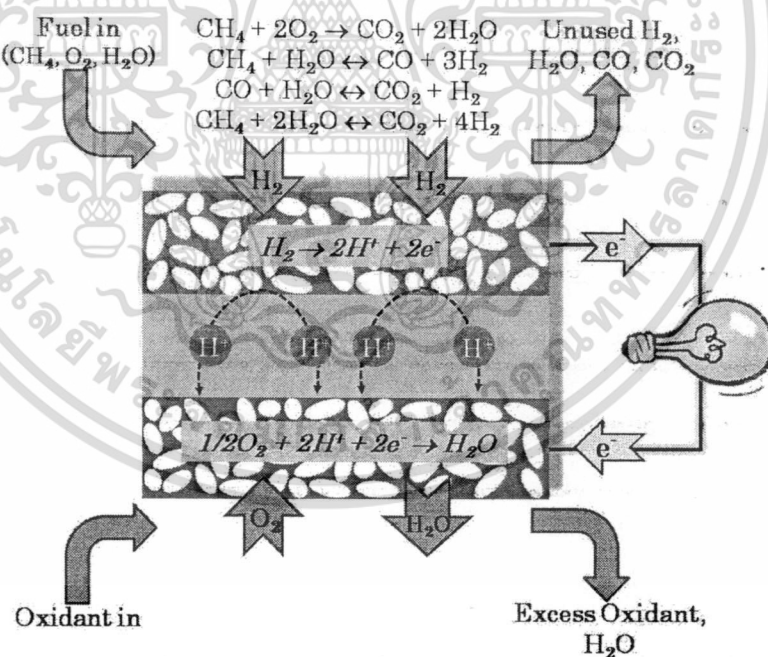
Patcharavorachot และคณะ (2010b) นำเสนอแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนอย่างละเอียดซึ่งพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิงทั้งหมด ได้แก่ ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดจากความต้านทานไฟฟ้า จากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี และจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสาร แบบจำลองของพีคถูกนำมาใช้เพื่ออธิบายการแพร่ของก๊าซในไอเล็กโตรดที่มีรูพรุน นอกจากนี้ยังได้ตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองโดยการเปรียบเทียบกับข้อมูลจากผลการทดลองที่รายงานในงานวิจัยที่ผ่านมา โดยแบบจำลองดังกล่าวถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบระนาบที่ไอเล็กโตรไลต์มีความสามารถในการนำโปรตอน ซึ่งพิจารณาผลของการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิง (เช่น การใช้โครงสร้างสนับสนุนเป็นขั้วแอโนดขั้วแคโทด และไอเล็กโตรไลต์) รูปร่าง (เช่น ความหนาขององค์ประกอบของเซลล์) และพารามิเตอร์เกี่ยวกับการดำเนินงาน (เช่น อุณหภูมิ ความดัน และองค์ประกอบของก๊าซ) ที่มีต่อลักษณะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่ไอเล็กโตรไลต์มีความสามารถในการนำโปรตอนถูกตรวจสอบ ผลจากการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนซึ่งใช้ขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างสนับสนุนแสดงสมรรถนะการทำงานที่ดีที่สุดภายใต้อุณหภูมิในการดำเนินงาน 1073 เคลวินและความดันบรรยากาศ โดยความสูญเสียจากความต้านทานไฟฟ้าเป็นศักย์ไฟฟ้าสูญเสียหลักในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดชนิดนี้ เนื่องจากค่าการนำโปรตอนของไอเล็กโตรไลต์มีค่าค่อนข้างต่ำ

บทที่ 3

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการ
เกิดรีฟอร์มมิงแบบออโตเทอร์มัลภายในเซลล์เชื้อเพลิง

3.1 รูปร่างของเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สร้างแบบจำลอง

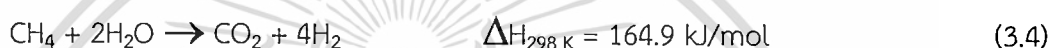
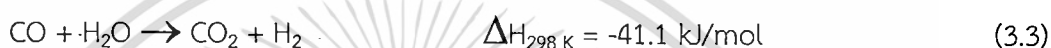
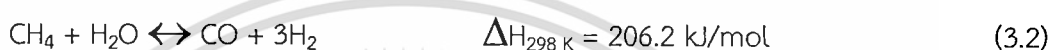
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่ใช้ในการจำลองกระบวนการ เป็นเซลล์เชื้อเพลิงหนึ่งหน่วยที่มีรูปร่างแบนและมีขั้วแอโนดเป็นโครงสร้างรองรับ โดยเซลล์เชื้อเพลิงหนึ่งหน่วยประกอบด้วยขั้วแอโนดและขั้วแคโทดที่ถูกแยกออกจากกันโดยอิเล็กโทรไลต์ ดังภาพที่ 3.1 โดยวัสดุที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ คือ Yb-doped SrCeO_3 ($\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ หรือ SCYb) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการนำโปรตอนโดยที่มีจำนวนการถ่ายโอนโปรตอนสูง ส่วนวัสดุที่นำมาใช้เป็นขั้วแอโนดคือแพลตตินัม โดยแพลตตินัมที่มีความพรุนจะสามารถนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดและขั้วแคโทด เพราะว่าแพลตตินัมมีค่าแอกติวิตีในการเร่งปฏิกิริยาสูง และยังมีเสถียรภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันภายใต้สภาวะบรรยากาศ นอกจากนี้ยังเป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้ดีอีกด้วย



ภาพที่ 3.1 แผนภาพการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน

3.2 การดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดรีฟอร์มมิ่งแบบอโตเทอร์มัลภายในเซลล์เชื้อเพลิง

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดรีฟอร์มมิ่งแบบอโตเทอร์มัลภายในเซลล์เชื้อเพลิง ก๊าซผสมระหว่างมีเทน ไอน้ำและออกซิเจนถูกป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงทางด้านช่องการไหลของเชื้อเพลิง (fuel channel) เมื่อก๊าซเชื้อเพลิงดังกล่าวเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงจะเกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง 4 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (สมการที่ (3.1)) ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำของมีเทน (สมการที่ (3.2)) ปฏิกิริยาออกเคอร์แกสซิฟ (สมการที่ (3.3)) และปฏิกิริยาย้อนกลับของการเกิดมีเทน (สมการที่ (3.4))



ไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาต่างๆข้างต้นจะถูกออกซิไดซ์กลายเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอนทางด้านขั้วแอโนด ในขณะที่โปรตอนเคลื่อนที่ในอิเล็กโทรไลต์จากขั้วแอโนดไปยังขั้วแคโทด ออกซิเจนซึ่งป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงทางด้านขั้วแคโทดจะทำปฏิกิริยากับโปรตอนและจะผลิตน้ำขึ้นในฝั่งนี้ ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีรวมที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนแสดงดังสมการที่ (3.5)



3.3 แบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดรีฟอร์มมิ่งแบบอโตเทอร์มัลภายในเซลล์เชื้อเพลิง

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนประกอบด้วยสมการสมดุลมวล 2 สมการ และสมการที่เกี่ยวข้องกับแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมีซึ่งสัมพันธ์กับองค์ประกอบของเชื้อเพลิงและอากาศและอุณหภูมิที่มีค่าศักย์ไฟฟ้า ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า และตัวแปรอื่นๆที่มีความเกี่ยวข้องกัน ในการพัฒนาแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบแผ่นและมีเกิดการรีฟอร์มมิ่งของก๊าซมีเทนภายใน จะใช้สมมติฐานต่างๆดังนี้

- เซลล์เชื้อเพลิงดำเนินงานที่สภาวะคงตัว (steady-state) และอุณหภูมิคงที่ (isothermal)
- แบบจำลองที่ใช้มีลักษณะ 1 มิติ (one-dimension) คือค่าพารามิเตอร์ต่างๆมีการเปลี่ยนแปลงตามเส้นทางการไหลของก๊าซในแนวแกน x เพียงแกนเดียว
- ก๊าซทุกชนิดมีลักษณะเป็นก๊าซอุดมคติ
- มีเพียงก๊าซไฮโดรเจนที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน
- คุณสมบัติของของไหลคงค่าคงที่
- ความเร็วในการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศมีค่าคงที่ตลอดเส้นทางการไหล

3.2.1 สมการสมดุลมวล

จากสมมติฐานข้างต้นสามารถสร้างสมการสมดุลมวลโดยอาศัยสมการอนุพันธ์ (differential equations) ที่ใช้อธิบายการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของก๊าซต่างๆในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิง ได้ดังสมการต่อไปนี้

ช่องการไหลของเชื้อเพลิง:

$$\frac{dC_{i,f}}{dx} = \frac{1}{u_f} \sum_{j \in \{(1)-(5)\}} v_{i,j} R_j \frac{1}{h_f} \quad (3.6)$$

$$i \in \{CH_4, H_2O_{(an)}, O_{2(an)}, CO, H_2, CO_2\}$$

ช่องการไหลของอากาศ:

$$\frac{dC_{i,a}}{dx} = \frac{1}{u_a} \sum_{j \in \{(5)\}} v_{i,j} R_j \frac{1}{h_a} \quad (3.7)$$

$$i \in \{H_2O_{(ca)}, O_{2(ca)}, N_2\}$$

3.2.2 สมการจลนศาสตร์

งานวิจัยนี้นำสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปฏิกิริยาอาร์พอร์มิ่งด้วยไอน้ำ ปฏิกิริยาแอดอร์แกสซิฟ และปฏิกิริยาย้อนกลับของการเกิดมีเทนมาจากงานวิจัยของ Halabi และคณะ (2008) โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว แสดงดังสมการ

$$r_1 = \frac{k_{1a} p_{CH_4} p_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^{ox} p_{CH_4} + K_{O_2}^{ox} p_{O_2})^2} + \frac{k_{1b} p_{CH_4} p_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^{ox} p_{CH_4} + K_{O_2}^{ox} p_{O_2})} \quad (3.8)$$

$$r_2 = \frac{k_2 / p_{H_2}^{2.5} (p_{CH_4} p_{H_2O} - p_{H_2}^3 p_{CO} / K_{eq,2})}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2})^2} \quad (3.9)$$

$$r_3 = \frac{k_3 / p_{H_2} (p_{CO} p_{H_2O} - p_{H_2} p_{CO_2} / K_{eq,3})}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2})^2} \quad (3.10)$$

$$r_4 = \frac{k_4 / p_{H_2}^{3.5} (p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - p_{H_2}^4 p_{CO_2} / K_{eq,4})}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2})^2} \quad (3.11)$$

ตารางที่ 3.1 และ 3.2 แสดงค่า Arrhenius kinetic parameter ของค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยาและ Van't Hoff parameters สำหรับการดูดซับของสารแต่ละตัวซึ่งนำมาใช้ในการคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่สมดุล ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 ค่าคงที่สมดุลในการเกิดปฏิกิริยาและ Arrhenius kinetic parameter

| Reaction | k_{oj} (mol / kg _{cat} s) | Ea_j (kJ / mol) | K_{oj} | H_j | |
|----------|--------------------------------------|---|----------|-----------------------|-------|
| 1 | $k_{1,a}$ | $8.11 \times 10^5 \text{ bar}^2$ | 86.00 | | |
| | $k_{1,b}$ | $6.82 \times 10^5 \text{ bar}^2$ | 86.00 | | |
| 2 | k_2 | $1.17 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$ | 240.10 | 5.75×10^{12} | 11476 |
| 3 | k_3 | $2.83 \times 10^{14} \text{ bar}^{0.5}$ | 243.90 | 7.24×10^{10} | -4639 |
| 4 | k_4 | $5.43 \times 10^5 \text{ bar}^{-1}$ | 67.13 | 1.26×10^{-2} | 21646 |

ตารางที่ 3.2 Van't Hoff parameters สำหรับการดูดซับของสาร

| Species | K_{oi} | $\Delta H_{ads,i}$ (J / mol) |
|--------------|--|------------------------------|
| $K_{CH_4}^0$ | $1.26 \times 10^{-1} \text{ bar}^{-1}$ | -27.23 |
| $K_{O_2}^0$ | $7.87 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$ | -92.80 |
| K_{CH_4} | $6.65 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ | -38.28 |
| K_{CO} | $8.23 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ | -70.65 |
| K_{H_2} | $6.12 \times 10^{-9} \text{ bar}^{-1}$ | -82.90 |
| K_{H_2O} | 1.77×10^5 | 88.68 |

ในการคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาต้องคำนึงถึงการจำกัดการถ่ายโอนระหว่างอนุภาค โดยนำคูณอัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วยค่า effectiveness factor (η) ซึ่งมีค่าเป็น 0.05 0.07 0.70 และ 0.06 ตามลำดับ (Halabi และคณะ, 2008)

ส่วนอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density, j) ที่ถูกผลิตขึ้นโดยเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะสามารถเขียนได้ ดังนี้สมการ

$$R_s = \frac{j}{2F} \quad (3.12)$$

3.2.3 สมการที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี

สมการไฟฟ้าเคมีซึ่งเป็นสมการที่อธิบายกลไกระหว่างการเปลี่ยนแปลงเชื้อเพลิงให้เป็นพลังงานไฟฟ้าจะนำมาใช้ในการทำนายค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง โดยการพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า ความต่างศักย์ และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิง ภายใต้การดำเนินงานอุดมคติ เซลล์เชื้อเพลิงจะสามารถผลิตไฟฟ้าได้สูงสุดตามทฤษฎีซึ่งเรียกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด (open circuit voltage, E^{OCV}) อย่างไรก็ตามค่าศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงที่ได้ในระหว่างการทำงานจริง (operating cell voltage, V) จะมีค่าน้อยกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิดเสมอ เนื่องจากค่าความต้านทานภายในและค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียที่เกิดขึ้นภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยปกติแล้วค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียจะมีอยู่ด้วยกัน 3 ชนิด คือ (1) ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องมาจาก

ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (activation loss) ซึ่งเป็นความสูญเสียที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่พื้นผิวของอิเล็กโทรด หรือที่ขั้วแอโนดและแคโทด (2) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า (ohmic loss) คือความสูญเสียเนื่องจากความต้านทานการไหลของไอออนในอิเล็กโทรไลต์ และ (3) ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวล (concentration loss) η_{conc} เป็นความสูญเสียที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนของก๊าซสารตั้งต้นตลอดขั้วอิเล็กโทรด โดยสมการไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนได้เคยนำเสนอไว้แล้วในงานวิจัยก่อนหน้าของผู้วิจัย (Patcharavorachot และคณะ, 2010) โดยได้สรุปไว้ในตารางที่ 3.3

3.2.4 สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง

ในการประมาณค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่สภาวะคงตัว จะนำแบบจำลองของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนซึ่งประกอบด้วยสมการสมดุลมวล และสมการไฟฟ้าเคมี รวมถึงสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาทำการคำนวณโดยใช้โปรแกรม MATLAB โดยในการคำนวณต้องกำหนดกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (j_{ave}) อัตราการใช้เชื้อเพลิง (U_f) และสัดส่วนการป้อนอากาศ เพื่อใช้ในการคำนวณหาอัตราการไหลของเชื้อเพลิง (F_f) และอากาศที่จำเป็นต้องป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิง (F_a) โดยค่าสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงที่คำนวณได้ คือ ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (P_{SOFC}) และประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง (ε_{SOFC}) โดยค่าต่างๆสามารถนิยามได้ดังสมการ

$$U_f = \frac{j_{ave} LW}{2F(4y_{CH_4}^{in})F_f} \quad (3.22)$$

$$\lambda_a = \frac{2F(y_{O_2}^{in})F_a}{j_{ave} LW} \quad (3.23)$$

$$P_{SOFC} = j_{ave} V \quad (3.24)$$

$$\varepsilon_{SOFC} = \frac{P_{SOFC} LW}{(y_{CH_4}^{in} LHV_{CH_4})F_f} \times 100\% \quad (3.25)$$

งานวิจัยนี้สมมติให้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนดำเนินงานภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ ดังนั้นพลังงานความร้อนที่เซลล์เชื้อเพลิงผลิตได้ (Q_{SOFC}) สามารถคำนวณจากสมการสมดุลพลังงานรอบๆเซลล์เชื้อเพลิง ดังสมการ

$$Q_{SOFC} = \left(\sum_{in, anode} n_i H_i - \sum_{out, anode} n_i H_i \right) + \left(\sum_{in, cathode} n_i H_i - \sum_{out, cathode} n_i H_i \right) - P_{SOFC} \quad (3.26)$$

ตารางที่ 3.3 แบบจำลองไฟฟ้าเคมีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน

Open-circuit voltage (E^{OCV}):

$$E^{\text{OCV}} = E^0 + \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{an})} P_{\text{O}_2(\text{ca})}^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}} \right) \quad (3.13)$$

Operating voltage (V):

$$V = E^{\text{OCV}} - \eta_{\text{act,an}} - \eta_{\text{conc,an}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{act,ca}} - \eta_{\text{conc,ca}} \quad (3.14)$$

Ohmic loss (η_{ohm}):

$$\eta_{\text{ohm}} = jR_{\text{ohm}} \text{ where } R_{\text{ohm}} = \tau_{\text{ele}} / \sigma_{\text{ele}} \quad (3.15)$$

Activation overpotential (η_{act}):

$$j = j_{0,\text{electrode}} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{\mathcal{R}T} \eta_{\text{act,electrode}} \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) n F}{\mathcal{R}T} \eta_{\text{act,electrode}} \right) \right] \quad (3.16)$$

Concentration overpotential (η_{conc}):

$$\eta_{\text{conc,an}} = \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{an})}}{P_{\text{H}_2(\text{an})}^1} \right) \quad (3.17)$$

$$\eta_{\text{conc,ca}} = \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\left(\frac{P_{\text{O}_2(\text{ca})}}{P_{\text{O}_2(\text{ca})}^1} \right)^{0.5} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}^1}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}} \right) \quad (3.18)$$

$$\text{where } P_{\text{H}_2(\text{an})}^1 = P - (P - P_{\text{H}_2(\text{an})}) \exp \left(\frac{\mathcal{R}T \tau_{\text{an}}}{2FD_{\text{an,eff}} P} j \right) \quad (3.19)$$

$$P_{\text{O}_2(\text{ca})}^1 = P_{\text{O}_2(\text{ca})} - \frac{\mathcal{R}T \tau_{\text{ca}}}{2FD_{\text{ca,eff}}} j \quad (3.20)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}^1 = P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})} + \frac{\mathcal{R}T \tau_{\text{ca}}}{4FD_{\text{ca,eff}}} j \quad (3.21)$$

บทที่ 4

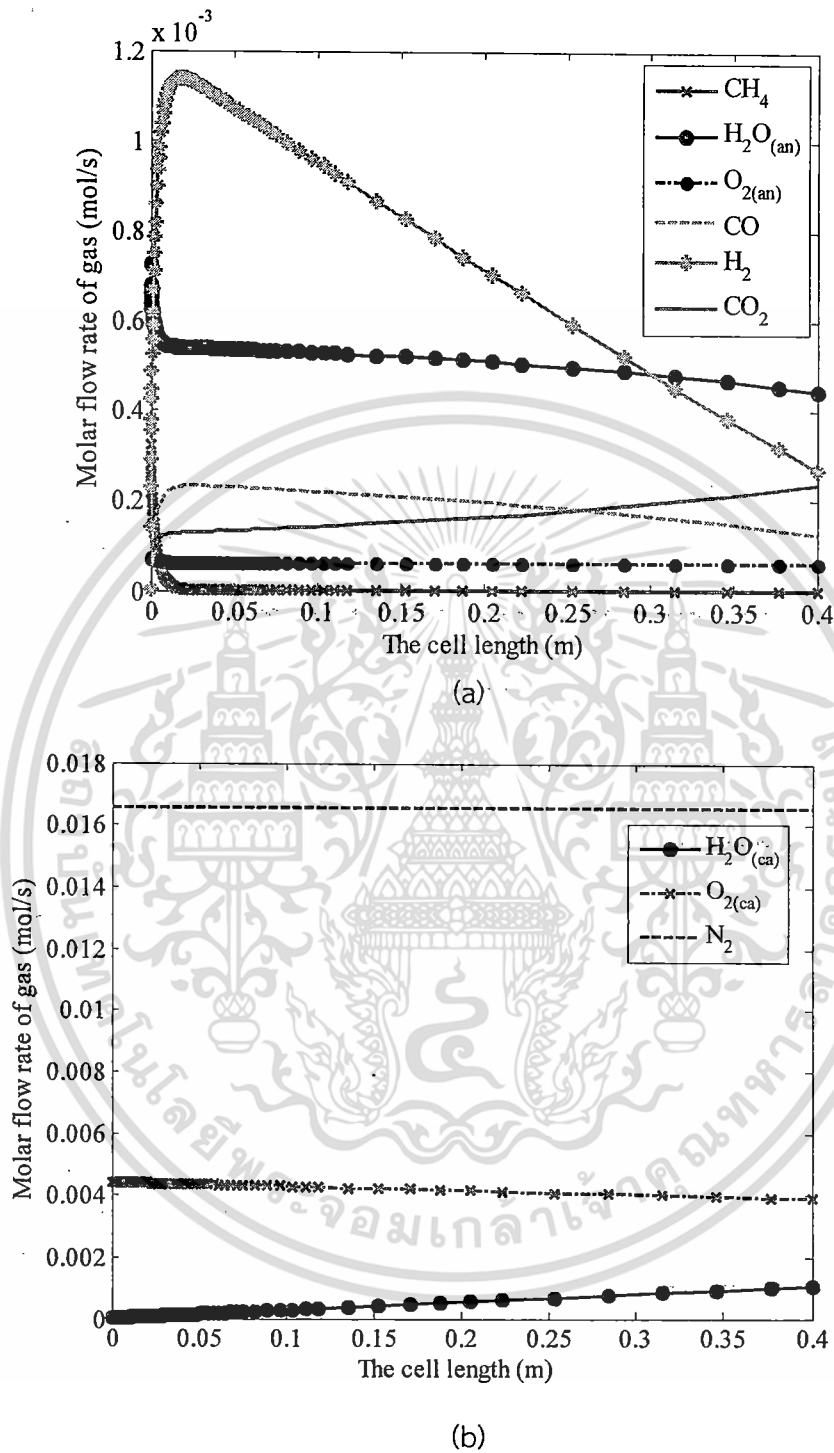
ผลและการอภิปรายผล

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าเงื่อนไขการดำเนินงาน รูปร่างของเซลล์และคุณสมบัติของวัสดุที่ใช้ในการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดรีฟอร์มมิ่งแบบบอโตเทอร์มัลของมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิง ภายใต้สภาวะการดำเนินงานปกติ (standard condition) ที่มีการป้อนก๊าซผสมระหว่างไอน้ำ ออกซิเจน และก๊าซมีเทนด้วยอัตราส่วนไอน้ำต่อก๊าซมีเทนเท่ากับ 2 และออกซิเจนต่อก๊าซมีเทนเท่ากับ 0.2 เข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงด้านแอโนด และป้อนอากาศแห้ง (มีองค์ประกอบของน้ำประมาณ 0.1 เปอร์เซ็นต์) ทางด้านขั้วแคโทด แบบจำลองที่นำเสนอในบทที่ 3 จะนำมาใช้ในการทำนายค่าการแจกแจงขององค์ประกอบของก๊าซในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศ และตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับทางไฟฟ้าเคมีทั้งหมด (เช่น ค่าศักย์ไฟฟ้าขณะวงจรเปิด ค่าศักย์ไฟฟ้า และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสีย) รวมถึงยังทำนายค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงด้วย

ภาพที่ 4.1(a) ถึง 4.1(b) แสดงการแจกแจงอัตราการไหลโดยโมลของก๊าซทั้งหมดในช่องการไหลของเชื้อเพลิงและช่องการไหลของอากาศ จากภาพที่ 4.1(a) จะเห็นได้ว่าก๊าซมีเทน ออกซิเจน และน้ำจะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำอย่างรวดเร็วที่ทางเข้าของช่องการไหลของเชื้อเพลิง ในขณะที่จะสังเกตเห็นการเพิ่มขึ้นของไฮโดรเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นผลิตภัณฑ์ เมื่อก๊าซมีเทนถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาหมดไปอย่างสมบูรณ์ ก๊าซไฮโดรเจนจะมีค่าลดลงตลอดความยาวของเซลล์เชื้อเพลิงเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีกลายเป็นปฏิกิริยาสำคัญ และเนื่องจากในงานวิจัยนี้เป็นการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน จึงจะสังเกตเห็นว่าน้ำจะถูกผลิตขึ้นทางด้านแคโทดหรือเกิดขึ้นในช่องการไหลของอากาศดังแสดงในภาพที่ 4.2(b) ดังนั้นปริมาณของน้ำในช่องการไหลของเชื้อเพลิงจึงมีค่าเกือบจะคงที่ โดยที่ทางออกของเซลล์เชื้อเพลิง พบว่าองค์ประกอบของกระแสเชื้อเพลิงประกอบไปด้วย ไอน้ำ 38.89 เปอร์เซ็นต์ ออกซิเจน 5.52 เปอร์เซ็นต์ คาร์บอนมอนอกไซด์ 11.04 เปอร์เซ็นต์ ไฮโดรเจน 23.7 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ 20.84 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่กระแสของออกซิเจนจะประกอบด้วยไอน้ำ 4.91 เปอร์เซ็นต์ ออกซิเจน 18.07 เปอร์เซ็นต์ และไนโตรเจน 77.02 เปอร์เซ็นต์ จากการจำลองกระบวนการจะเห็นได้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนภายในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นสามารถลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ (Arpornwichanop และคณะ, 2010) สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำ น้ำเป็นสารที่ต้องการสำหรับเลื่อนปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำไปทางด้านผลิตภัณฑ์และเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ให้เป็นไฮโดรเจน แต่เมื่อการผลิตน้ำเกิดขึ้นทางด้านแคโทด น้ำทางด้านแอโนดลดลง ดังนั้นปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์จึงมากขึ้น

ตารางที่ 4.1 เงื่อนไขการดำเนินงาน รูปร่างของเซลล์และคุณสมบัติของวัสดุที่ใช้ในการจำลองกระบวนการของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอน

| | |
|---|--|
| <i>Operating conditions</i> | |
| Operating temperature, T | 750°C |
| Operating pressure | 1.0 bar |
| Air feed | 0.1% H ₂ O, 20% O ₂ , 79% N ₂ |
| Fuel composition | S/C = 2, O/C = 0.2 |
| Average current density | 5000 A m ⁻² |
| Fuel utilization | 0.75 |
| Air ratio | 8.5 |
| <i>Dimensions of fuel cell elements</i> | |
| Cell length, L | 0.4 m |
| Cell width, W | 0.1 m |
| Fuel channel height, h_f | 1 mm |
| Air channel height, h_a | 1 mm |
| Anode thickness, τ_{an} | 500 μ m |
| Cathode thickness, τ_{ca} | 50 μ m |
| Electrolyte thickness, τ_{ele} | 20 μ m |
| <i>Material properties</i> | |
| Electrolyte protonic conductivity, σ_{ele} | $225.92 \exp(-6.3 \times 10^3/T) \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ |
| Electrode exchange current density, $j_{0, \text{electrode}}$ | 800 A m ⁻² |
| Catalyst density, ρ_{cat} | 1870 kg/m ³ |



ภาพที่ 4.1 การแจกแจงอัตราการไหลโดยโมลของก๊าซทั้งหมดใน (a) ช่องการไหลของเชื้อเพลิง และ (b) ช่องการไหลของอากาศ ภายใต้สภาวะการดำเนินงานปกติ

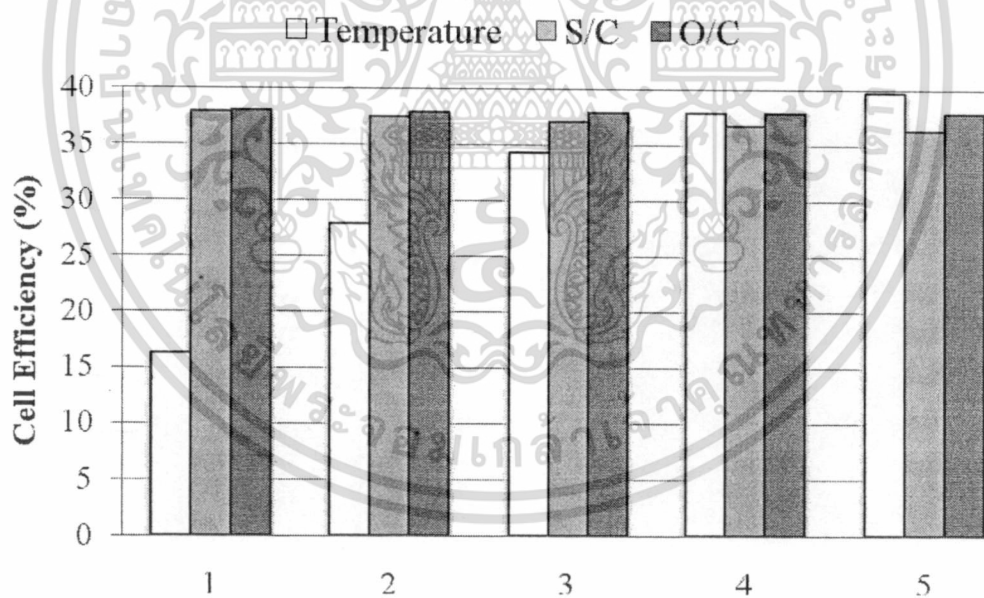
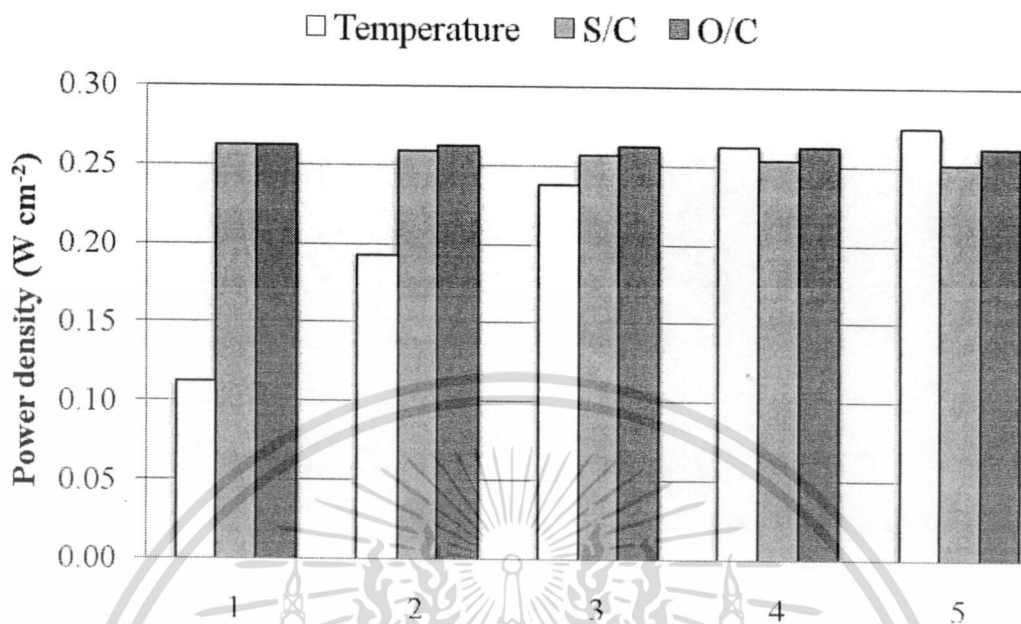
ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งแบบบอโตเทอร์มีลสามารถยับยั้งการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ก็เนื่องมาจาก การเติมออกซิเจนเข้าไปยังช่องการไหลของเชื้อเพลิงจะเพิ่มการเปลี่ยนแปลง (conversion) ของก๊าซมีเทน โดยก๊าซไฮโดรเจนและน้ำจะถูกผลิตมากขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (สมการที่ (3.1)) และปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งด้วยไอน้ำ (สมการที่ (3.2)) และน้ำที่ผลิตขึ้นมานี้ก็เพียงพอต่อการเปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ ดังนั้นปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสทางออกของเชื้อเพลิงในกรณีของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งแบบบอโตเทอร์มีลจึงมีค่าลดลง

ภายใต้สภาวะการดำเนินงานปกติพบว่าเซลล์เชื้อเพลิงมีศักย์ไฟฟ้า 0.53 โวลต์ ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าประมาณ 38 เปอร์เซ็นต์ และมีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเป็น 0.26 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อพิจารณาค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียแต่ละตัวพบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ($\eta_{act,an} + \eta_{act,ca} = 0.3274$ V) เป็นค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียหลัก ตามมาด้วยค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า ($\eta_{ohm} = 0.207$ V) และค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลทางด้านแคโทด ($\eta_{conc,ca} = 0.10052$ V) และแอโนด ($\eta_{conc,an} = 0.0008$ V) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าในการรักษาอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิงให้มีค่าคงที่ตลอดการดำเนินงานนั้นต้องมีการดึงความร้อนออกจากเซลล์เชื้อเพลิงในปริมาณ 0.16 กิโลจูลต่อวินาที

ในหัวข้อถัดไปจะทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ (T) อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน (S/C) อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน (O/C) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย (j_{ave}) และอัตราการใช้เชื้อเพลิง (U_{fuel}) ที่มีสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งแบบบอโตเทอร์มีลภายใน ตารางที่ 4.2 สรุปช่วงของเงื่อนไขการดำเนินงานที่สนใจศึกษา โดยภาพที่ 4.2 แสดงผลของอุณหภูมิ อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน ที่มีต่อความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้า ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ และความร้อนสุทธิที่ผลิตได้ ส่วนผลการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และอัตราการใช้เชื้อเพลิงจะแสดงในภาพที่ 4.3

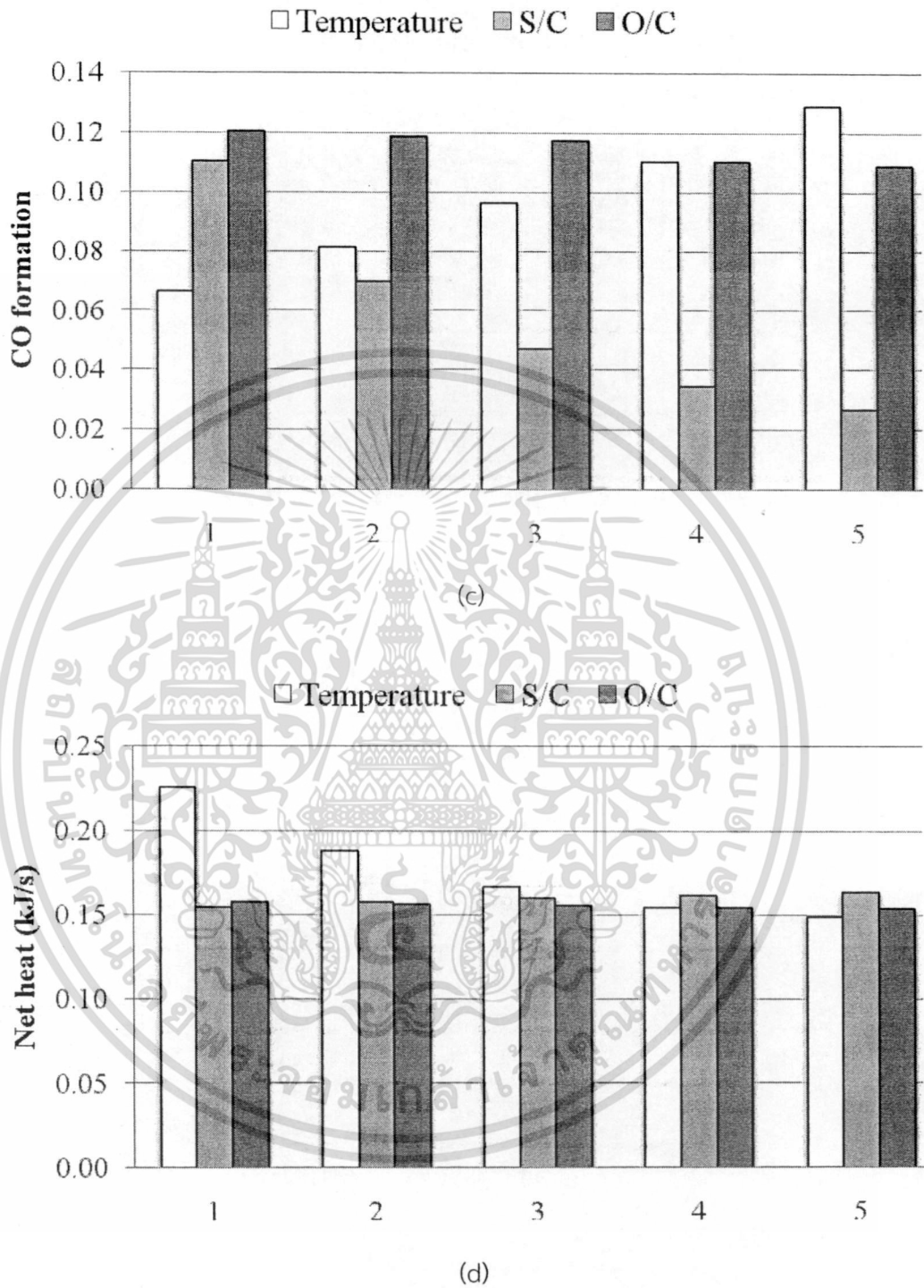
ตารางที่ 4.2 ช่วงของเงื่อนไขการดำเนินงานที่ใช้ในการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยาฟอรัมมิ่งแบบบอโตเทอร์มีลภายใน

| Parameter | Unit | Level | | | | |
|------------|--------------------|-------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| T | $^{\circ}\text{C}$ | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 |
| S/C | - | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| O/C | - | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.20 | 0.25 |
| j_{ave} | A cm^{-2} | 0.3 | - | 0.5 | - | 0.7 |
| U_{fuel} | - | 0.65 | - | 0.75 | - | 0.85 |

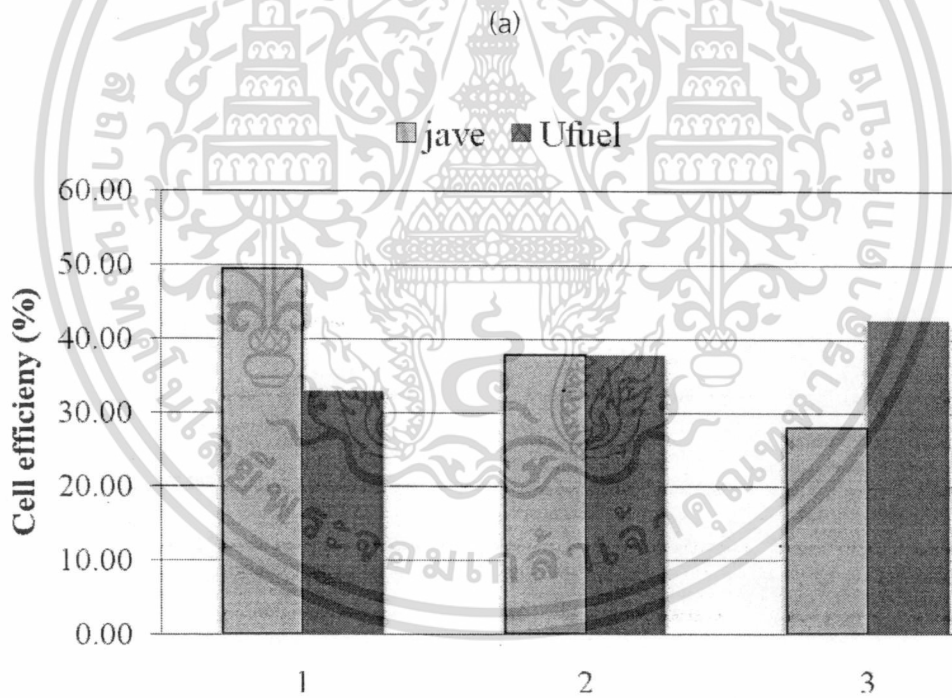


(b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

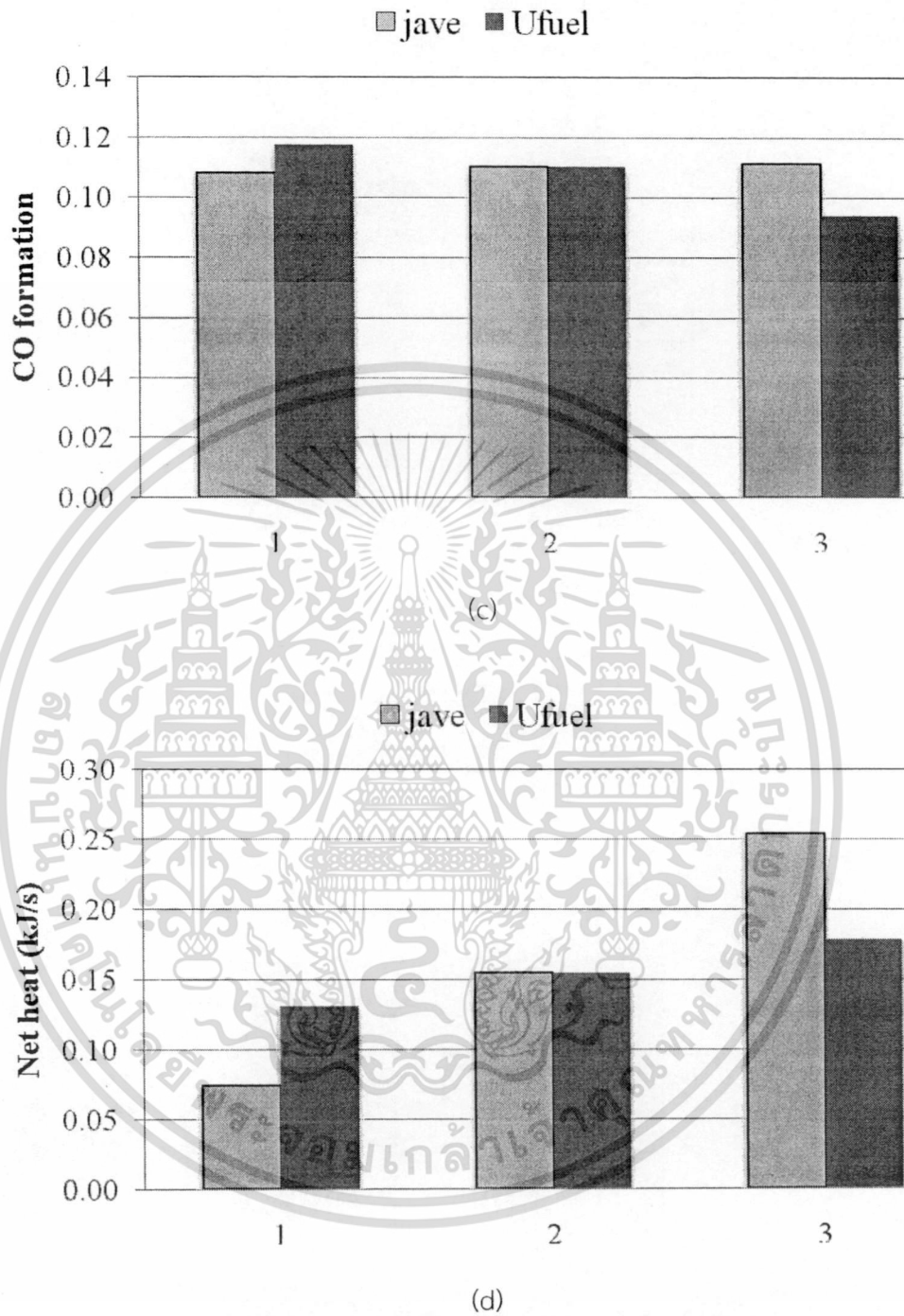


ภาพที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิ อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน ที่มีต่อ (a) ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (b) ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้า (c) ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ และ (d) ความร้อนสุทธิที่ผลิตได้



(b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.3 ผลของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย และอัตราการใช้เชื้อเพลิง ที่มีต่อ (a) ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (b) ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้า (c) ปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ และ (d) ความร้อนสุทธิที่ผลิตได้

4.1 ผลของอุณหภูมิ

สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบบอโตเทอร์มัลภายในจะมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการดำเนินงานเพิ่มขึ้น เพราะการเพิ่มอุณหภูมิจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอย่างหนึ่งที่สำคัญ ดังนั้นก๊าซไฮโดรเจนที่สามารถผลิตได้มากขึ้นจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง (สมการที่ (3.1) ถึง (3.4)) ก็จะถูกใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี (สมการที่ (3.5)) เพิ่มขึ้นตามไปด้วย ซึ่งส่งผลให้ได้ค่าศักย์ไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้การดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงจะสามารถลดค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้า ดังนั้นความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (ภาพที่ 4.2(a)) และประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้า (ภาพที่ 4.2(b)) จึงถูกทำให้เพิ่มขึ้นด้วย อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิในการดำเนินงานจะทำให้ได้คาร์บอนมอนอกไซด์ในกระแสเชื้อเพลิงขาออกมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4.2(c) ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งชอบการดำเนินงานที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟจึงเกิดขึ้นได้น้อยลง ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยลง

โดยปกติแล้วเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบบอโตเทอร์มัลภายในซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนปลานกลางควรจะผลิตความร้อนมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการดำเนินงานสูงขึ้น แต่จากผลการจำลองกระบวนการพบว่าความร้อนสุทธิที่เซลล์เชื้อเพลิงผลิตได้กลับมีค่าลดลง (ภาพที่ 4.2(d)) ทั้งนี้อธิบายได้โดยเมื่อออกซิเจนถูกนำไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับมีเทนอย่างสมบูรณ์ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำก็จะยังเกิดขึ้นได้มากขึ้นซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการดำเนินงานเพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นความร้อนที่ถูกปล่อยออกมาจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีจะถูกนำไปใช้เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำมากขึ้น อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ปริมาณของออกซิเจนที่ป้อนเข้าไปยังเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าจำกัดเพื่อความปลอดภัยในการดำเนินงาน

4.2 ผลของอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนและอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอน

จากภาพที่ 4.2(a) และ 4.2(b) จะเห็นได้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนและอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนจะไม่มีผลสำคัญต่อสมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง โดยการเพิ่มอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอน (อัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนคงที่ที่ 0.2) จะก่อให้เกิดการลดลงของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าและประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากผลการเจือจางของไฮโดรเจน อย่างไรก็ตามการใช้ไอน้ำมากเกินไปจะเป็นประโยชน์ต่อการลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ดังแสดงในภาพที่ 4.2(c) เพราะว่าการเพิ่มน้ำเข้าไปยังสายป้อนจะทำให้ปฏิกิริยาวอเตอร์แก๊สชิฟเกิดได้ดีขึ้น

เช่นเดียวกับผลการจำลองกระบวนการข้างต้น เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบที่นำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบภายในที่ดำเนินงานด้วยอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนสูงขึ้น (อัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนคงที่ที่ 2) สามารถลดการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ได้ โดยการเพิ่มออกซิเจนจะมีผลสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงมีเทนตลอดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และจะสังเกตเห็นการเพิ่มขึ้นของการผลิตน้ำอย่างหนึ่งที่สำคัญแทนการผลิตไฮโดรเจน ซึ่งผลของการเพิ่มขึ้นของน้ำทำให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่องการไหลของเชื้อเพลิงลดลง (ภาพที่ 4.2(c)) นอกจากนี้ผลการจำลอง

กระบวนการยังพบว่า การเพิ่มอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนและอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนมีผลน้อยต่อความร้อนสุทธิที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบน้ำโปรตอน (ภาพที่ 4.2(d))

4.3 ผลของความหนาแน่นกระแสเฉลี่ย

ในการศึกษาครั้งนี้ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยและอัตราการใช้เชื้อเพลิงซึ่งเป็นแพคเตอร์ที่นำมาใช้ในการหาค่าอัตราการไหลของเชื้อเพลิงและอากาศที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงถือว่าเป็นแพคเตอร์สำคัญที่มีผลต่อการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็ง จากการจำลองกระบวนการพบว่า การเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยจะก่อให้เกิดการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า แม้ว่า ศักย์ไฟฟ้าสูญเสียจะเพิ่มขึ้นก็ตาม (ภาพที่ 4.3(a)) โดยผลที่ได้นี้เป็นไปตามลักษณะเฉพาะทางไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งซึ่งเคยนำเสนอไว้ในผลงานวิจัยของผู้วิจัยที่ผ่านมา (Patcharavorachot และคณะ, 2010) แต่แตกต่างจากความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า ประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงจะถูกยับยั้งเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงถูกดำเนินงานที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยสูงขึ้น (ภาพที่ 4.3(b)) ภายใต้การดำเนินงานดังกล่าวอัตราการไหลของเชื้อเพลิงที่ป้อนเข้าสู่เซลล์เชื้อเพลิงมีค่ามากขึ้น ดังนั้นประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงจะมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ภาพที่ 4.3(c) แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยแทบจะไม่มีผลต่อการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ เนื่องจากการเพิ่มความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยจะก่อให้เกิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีเพิ่มสูงขึ้น เซลล์เชื้อเพลิงจึงสามารถผลิตความร้อนออกไปสู่บรรยากาศได้สูงขึ้นตามไปด้วย (ภาพที่ 4.3 (d))

4.4 ผลของอัตราการใช้เชื้อเพลิง

ดังที่กล่าวไปข้างต้นว่าอัตราการใช้เชื้อเพลิงเป็นพารามิเตอร์สำคัญต่อการบ่งชี้สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิง สำหรับการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งที่อัตราการใช้เชื้อเพลิงสูงขึ้นนั้น ค่าศักย์ไฟฟ้าสูญเสียเนื่องจากการถ่ายโอนมวลจะกลายเป็นค่าการสูญเสียสำคัญเนื่องจากก๊าซไฮโดรเจนถูกใช้มากขึ้น จึงมีการลดลงที่มากขึ้นในช่องการไหลของเชื้อเพลิงซึ่งก่อให้เกิดการลดลงของความหนาแน่นกำลังไฟฟ้า (ภาพที่ 4.3(a)) อย่างไรก็ตามที่อัตราการใช้เชื้อเพลิงสูงๆ พลังงานเคมีของเชื้อเพลิงจะสามารถเปลี่ยนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้มากขึ้นซึ่งทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิง (ภาพที่ 4.3(b)) นอกจากนี้จากการจำลองกระบวนการยังพบว่าปริมาณของคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงเมื่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบน้ำโปรตอนดำเนินงานภายใต้สภาวะอัตราการใช้เชื้อเพลิงสูงๆ ทั้งนี้เนื่องจากเมื่ออัตราการใช้เชื้อเพลิงสูงขึ้น ก๊าซไฮโดรเจนจะถูกนำไปใช้ในการผลิตไฟฟ้ามากขึ้น ปฏิกิริยาออกเตอรแกกซ์ซิฟก็จะต้องไปยังด้านผลิตภัณฑ์มากขึ้นส่งผลให้มีปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ลดลงตามไปด้วย (ภาพที่ 4.3 (c)) นอกจากนี้ยังพบว่าความร้อนสุทธิที่ได้จากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบน้ำโปรตอนจะสามารถเพิ่มขึ้นได้โดยการเพิ่มอัตราการใช้เชื้อเพลิง (ภาพที่ 4.3 (d)) ซึ่งสามารถอธิบายได้เช่นเดียวกันกับผลของการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ย

บทที่ 5

สรุปผล

ในการวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์สมรรถนะของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนแบบภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยอาศัยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่สภาวะคงตัวแบบ 1 มิติของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนร่วมกับแบบจำลองทางไฟฟ้าเคมี ผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบภายในโดยตรงซึ่งดำเนินการที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ และมีค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า 0.5 แอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร อัตราการใช้เชื้อเพลิงเป็น 75 เปอร์เซ็นต์ และสัดส่วนการป้อนอากาศเท่ากับ 8.5 จะให้ความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าเป็น 0.26 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร และประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าประมาณ 38 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ โดยการเพิ่มออกซิเจนเข้าไปยังบริเวณที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งด้วยไอน้ำหรือเรียกว่าปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบอโตเทอร์มัลนั้นมีประโยชน์ต่อการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนอย่างน่าสนใจ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการปริมาณการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ในช่องการไหลของเชื้อเพลิงซึ่งมีความสัมพันธ์ต่อโอกาสการเกิดคาร์บอนในเซลล์เชื้อเพลิง ผลการจำลองกระบวนการแสดงให้เห็นว่าการเกิดคาร์บอนมอนอกไซด์สามารถทำให้ลดลงได้อย่างเป็นสำคัญโดยการเพิ่มอัตราส่วนไอน้ำต่อคาร์บอนและอัตราส่วนออกซิเจนต่อคาร์บอนและการลดอุณหภูมิในการดำเนินงาน นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบอโตเทอร์มัลแบบภายในเซลล์เชื้อเพลิงยังปลดปล่อยพลังงานความร้อน ซึ่งสามารถนำมาใช้ในหน่วยปฏิบัติการอื่นๆ ในระบบของเซลล์เชื้อเพลิงที่ต้องการพลังงาน สำหรับการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์แข็งแบบนำโปรตอนที่มีการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งแบบอโตเทอร์มัลของก๊าซมีเทนแบบภายในเซลล์เชื้อเพลิงให้มีประสิทธิภาพนั้น เซลล์เชื้อเพลิงดังกล่าวควรดำเนินการที่อุณหภูมิในการดำเนินงานสูงๆ และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าเฉลี่ยต่ำๆ เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าสูงขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- Achenbach, E., Three-dimensional and time-dependent simulation of a planar solid oxide fuel cell stack. Journal of Power Sources 49 (1994) : 333–348.
- Aguiar, P., Adjiman, C.S., and Brandon, N.P., Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I : Model-based steady-state performance. Journal of Power Sources 138 (2004) : 120-136.
- Ahmed, K., and Foger, K., Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni=YSZ-based anodes for solid oxide fuel cells. Catalysis Today 63 (2000) : 479–487.
- Al-Qattan, A.M., Chmielewski, D.J., Al-Hallaj, S., and Selman, J.R., A novel design for solid oxide fuel cell stacks. Chemical Engineering Science 59 (2004) : 131–137.
- Arpornwichanop, A., Chalermpanchai, N., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat S. and Tade, M., Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009): 7780-7788.
- Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S., Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming, Chemical Engineering Science 65 (2010): 581-589.
- Assabumrungrat, S., Pavarajarn, V., Charojrochkul, S., and Laosiripojana, N., Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol. Chemical Engineering Science 59 (2004) : 6015-6020.
- Assabumrungrat, S., Laosiripojanam N., Pavarajarn, V., Sangtongkitcharoen, W., Tangjitmatee, A., and Praserthdam, P., Thermodynamic analysis of carbon formation in a solid oxide fuel cell with a direct internal reformer fuelled by methanol. Journal of Power Sources 139 (2005) : 55–60.
- Authayanun, S., Arpornwichanop, A., Paengjuntuek, W. and Assabumrungrat, S., Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) : 6617-6623
- Burt, A.C., Celik, I.B., Gemmen, R.S., and Smirnov, A.V., A numerical study of cell-to-cell variations in a sofc stack. Journal of Power Sources 126 (2004) : 76–87.
- Chan, S.H., Khor, K.A., and 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 (2001) : 130–140.

- Costamagna, P., Selimovic, A., Borghi, M.D., and Agnew, G., Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC). Chemical Engineering Journal 102 (2004) : 61–69.
- De Castro J., Rivera-Tinoco R. and Bouallou C., Hydrogen production from natural gas: autothermal reforming and CO₂ capture. Chemical Engineering Transactions 21 (2010) : 163-168.
- Demin, A., and Tsiakaras, P., Thermodynamic analysis of a hydrogen fed solid oxide fuel cell based on a proton conductor. International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) : 1103–1108.
- Demin, A., Tsiakaras, P., Sobyanin, V., and Hramova, S., Thermodynamic analysis of a methane fed SOFC system based on a protonic conductor. Solid State Ionics 152–153 (2002) : 555– 560.
- Dokmaingam, P., Irvine, J.T.S., Assabumrungrat, S., Charojrochkul, S., and Laosiripojana, N., Modeling of IT-SOFC with indirect internal reforming operation fueled by methane: Effect of oxygen adding as autothermal reforming. International Journal of Hydrogen energy 35 (2010) : 13271-13279.
- Epifanio, A., Fabbri, E., Bartolomeo, E.D., Licocchia, S., and Traversa, E., Design of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α} Protonic Conductor to Improve Electrochemical Performance in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). Fuel Cells 1 (2008) : 69-76.
- Fellows, R., A novel configuration for direct internal reforming stacks. Journal of Power Sources 71 (1998) : 281-287.
- Ferguson, J.R., Fiard, J.M., and Herbin, R., Three-dimensional numerical simulation for various geometries of solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 58 (1996) : 109–122.
- Haynes, C., Simulating process settings for unslaved sofc response to increases in load demand. Journal of Power Sources 109 (2000) : 365–376.
- Hayre, R.O., Cha, S.W., Colella, W., and Prinz, F.B., Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Sons : New York, 2006.
- Hiei, Y., Ishihara, T., and Takita, Y., Partial oxidation of methane for internally reformed solid oxide fuel cell. Solid State Ionics 86-88 (1996) : 1267-1272.
- Hernandez-Pacheco, E., Singh, D., Hutton, P.N., Patel, N., and Mann, M.D., A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 138(1-2) (2004) : 174–86.

- Hernandez-Pacheco, E., Mann, M.D., Hutton, P.N., Singh, D., and Martin, K.E., A cell-level model for a solid oxide fuel cell operated with syngas from a gasification process. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) : 1221–1233.
- Hoang, D.L. and Chan, S.H., Experimental investigation on the effect of natural gas composition on performance of autothermal reforming. International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) : 548-556.
- Hussain, M.M., Li, X., and Dincer, I., Mathematical modeling of planar solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 161 (2006) : 1012–1022.
- Iwahara, H., Uchida, H., and Maeda, N., High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolysis. Journal of Power Sources 7 (1982) : 293-301.
- Iwahara, H., Proton conducting ceramics and their application. Solid State Ionics 86–88 (1996) : 9–15.
- Jamsak, W., Assabumrungrat, S., Douglas, P.L., Laosiripojana, N., and Charojrochkul, S., Theoretical performance analysis of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells with different electrolytes. Chemical Engineering Journal 119 (2006) : 11–18.
- Jamsak, W., Assabumrungrat, S., Douglas, P.L., Laosiripojana, N., Suwanwarangkul, R., Charojrochkul, S., and Croiset, E., Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells : Proton and oxygen ion conductors. Chemical Engineering Journal 133 (2007) : 187–194.
- Laosiripojana, N., and Assabumrungrat, S., Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. Applied Catalysis A: General 290 (2005) : 200-211.
- Laosiripojana, N., Assabumrungrat, S., and Charojrochkul, S., Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support. Applied Catalysis A: General 327 (2007) : 180–188.
- Larminie, J., and Dicks, A., Fuel Cell Systems Explained. New York : John Wiley & Sons, 2003.
- Minh, N.Q., and Takahashi, T., Science and technology of ceramic fuel cells. New York : Elsevier, 1995.
- Ni, M., Leung, M.K.H., and Leung, D.Y.C., Parametric study of solid oxide fuel cell performance. Energy conversion and Management 48 (2007) : 1525-1535.

- Ni, M., Leung, D.Y.C., and Leung, M.K.H., Modeling of methane fed solid oxide fuel cells: Comparison between proton conducting electrolyte and oxygen ion conducting electrolyte. Journal of Power Sources 183 (2008) : 133-142.
- Patcharavorachot, Y., Arpornwichanop, A. and Chuachuensuk, A., Electrochemical study of a planar solid oxide fuel cell: Role of support structures. Journal of Power Sources 177 (2008) : 254-261.
- Patcharavorachot, Y., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A., Performance evaluation of combined solid oxide fuel cells with different electrolytes. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010a) : 4301-4310.
- Patcharavorachot, Y., Brandon, N.P., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A., Analysis of Planar Solid Oxide Fuel Cells based on Proton-Conducting Electrolyte. Solid State Ionics 181 (2010b) : 1568-1576.
- Qi, Y., Biao, H., and Chuang, K.T., Dynamic modeling of solid oxide fuel cell: The effect of diffusion and inherent impedance. Journal of Power Sources 150 (2005) : 32-47.
- Rabenstein, G., and Hacker, V., Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis. Journal of Power Sources 185 (2008) : 1293-1304.
- Singhal, S.C., Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. Solid State Ionics 152-153 (2002) : 405-410.
- Suksamai, W., and Metcalfe, I.S., Measurement of proton and oxide ion fluxes in a working Y-doped BaCeO₃ SOFC. Solid State Ionics 178 (2007) : 627-634.
- Suwanwarangkul, R., Croiset, E., Fowler, M.W., Douglas, P.L., Entchev, E., and Douglas, M.A., Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan-Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode. Journal of Power Sources 122 (2003) : 9-18.
- Taherparvar, H., Kilner, J.A., Baker, R.T., and Sahibzada, M., Effect of humidification at anode and cathode in proton-conducting SOFCs. Solid State Ionics 162-163 (2003) : 297-303.
- Virkar, A.V., Chen, J., Tanner, C.W., and Kim, J., The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 131 (2000) : 189-198.
- Zamfirescu, C., and Dincer, I., Thermodynamic performance analysis and optimization of a SOFC-H⁺ system. Thermochimica Acta 486 (2009) : 32-40.



ภาคผนวก ก
ผลการวิจัยที่เผยแพร่ในการประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Investigation of a proton-conducting SOFC with internal autothermal reforming of methane

Yaneeporn Patcharavorachot^{a,*} and Amornchai Arpornwichanop^{b,c}

^a*School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

^b*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

^c*Computational Process Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

*Email: kpyaneep@kmitl.ac.th

Abstract

In this study, a proton-conducting SOFC (SOFC-H⁺) with internal autothermal reforming of methane is proposed to overcome the carbon formation problem facing in the SOFC-H⁺ with internal steam reforming. A one-dimensional steady-state model coupled with a detailed electrochemical model is developed to investigate the performance of the SOFC-H⁺ (power density and fuel cell efficiency). The effect of key operating parameters such as temperature, H₂O/CH₄ and O₂/CH₄ feed ratios, on the SOFC-H⁺ is also determined in this study.

Keywords: Proton-conducting SOFC; Direct internal reforming; Autothermal reforming; Methane

1. Introduction

A solid oxide fuel cell based on a proton-conducting electrolyte (SOFC-H⁺) has been considered an attractive fuel cell technology. In the SOFC-H⁺, high H₂ partial pressure at the anode side can be achieved because H₂O is produced at the cathode side, resulting in an improved open-circuit voltage and enhanced efficiency of the SOFC. Moreover, the proton conductivity of the SOFC-H⁺ decreases when it is operated under low temperatures. This can be implied that the SOFC-H⁺ can operate at intermediate temperatures (600-800°C) which offers more cost-effective fabrication and a wider range for applications (Patcharavorachot et al., 2010).

Typically, the SOFC-H⁺ can be operated at high temperatures (600-1000°C) which the primary hydrocarbon fuels, e.g., methane, methanol and ethanol, can be directly reformed to hydrogen-rich gas within the SOFC. As a consequence, the SOFC-H⁺ with direct internal reforming (DIR-SOFC-H⁺) operation can eliminate the requirement of an external reformer, leading to the improvement of overall efficiency and the reduction of operating cost (Aguilar et al., 2002). Theoretically, the reforming process mostly used for the DIR operation is an endothermic steam reforming reaction to which the heat released from electrochemical reactions can supply. However, it was reported in our previous work that the SOFC-H⁺ with internal steam reforming of methane provides high CO content in the fuel channel (25 mol.%) that may cause a carbon formation, thereby hindering the SOFC-H⁺ performance (Arpornwichanop et al., 2010). To overcome this problem, air or oxygen is introduced to the methane and steam feed streams of the SOFC-H⁺, which results in an autothermal reforming operation. The

advantage of this approach is to decrease the requirement of an external heat for the reaction and also to suppress the carbon formation (Halabi et al., 2008). This study aims to investigate the performance of a DIR-SOFC-H⁺ where the autothermal reforming of methane is carried out within the SOFC stack. Simulations are performed using a one-dimensional steady-state model coupled with a detailed electrochemical model. The effect of key fuel cell operating parameters, i.e., temperature, H₂O/CH₄ and O₂/CH₄ feed ratios on the DIR-SOFC-H⁺ performance in terms of power density and fuel cell efficiency is also determined.

2. Mathematical model of a SOFC-H⁺ with internal autothermal reforming

A single planar anode-supported SOFC-H⁺ has three main parts: the fuel channel, the air channel and the solid part that consists of a ceramic electrolyte, anode and cathode (Pt|SCY|Pt). The cell geometries of the SOFC-H⁺ are as follows: the cell length (L) of 0.4 m, cell width (W) of 0.1 m, fuel channel height (h_f) of 0.001 m, and air channel height (h_a) of 0.001 m. The thicknesses of anode (τ_{an}), cathode (τ_{ca}) and electrolyte (τ_{ele}) are 500, 50 and 20 μm , respectively.

2.1. SOFC-H⁺ operation

Considering the operation of the SOFC-H⁺ with internal autothermal reforming of methane, a gas mixture of methane, steam and oxygen is fed into a fuel channel. There are main four reactions occurred within the SOFC-H⁺: the total oxidation (Eq. (1)), the methane steam reforming (Eq. (2)), the water gas shift (Eq. (3)) and the reverse methanation and (Eq. (4)).



Hydrogen produced from these reactions undergoes an oxidation reaction to produce protons and electrons at the anode side. The electrons flow from the anode to the cathode through the external circuit while the protons move through the electrolyte to the interface where they react with oxygen molecules in the oxidant fed to the cathode side and here the water is produced. The overall electrochemical reaction in the SOFC-H⁺ is shown below:



2.2. SOFC model

A mathematical model of SOFC is based on the following assumptions: steady state operation, uniform operating temperature and pressure over the fuel cell geometry, all gas components have ideal gas behavior and hydrogen is only electrochemically oxidized. By performing mass balances, the differential equations describing the changes in the concentration of gas in fuel and air channels along the axial direction can be written as follows:

$$\frac{dC_{i,k}}{dx} = \frac{1}{u_k} \sum_j v_{i,j} R_j \frac{1}{h_k} \quad (6)$$

It is noted that for the fuel channel ($k = f$), i denotes CH₄, H₂O_(an), O₂(an), CO, H₂ and CO₂ and j represents the reactions (Eqs. (1)-(5)), whereas for the air channel ($k = a$), i denotes H₂O_(ca), O₂ and N₂ and j represents only the electrochemical reaction. The kinetic rate equation and parameters for the total oxidation, steam reforming, water gas-

shift reactions and reverse methanation were reported by Halabi et al. (2008). The rate expression of the electrochemical reaction based on the amount of H₂ and O₂ consumed and H₂O produced is related to the electric current density (j) by:

$$R_{\text{ele}} = \frac{j}{2F} \quad (7)$$

The electrochemical equations describing the mechanism of fuel conversion to electrical are employed to predict the performance of the SOFC by correlating current density with cell voltage and voltage losses found in the fuel cell. Under the ideal condition, the SOFC can achieve the maximum voltage, referred to the open circuit voltage (E^{OCV}). However, in real operation, the cell voltage at the closed-circuit condition (V) is always lower than E^{OCV} due to the presence of various voltage losses, i.e., activation loss (η_{act}), ohmic loss (η_{ohm}) and concentration loss (η_{conc}). The electrochemical equations of the SOFC-H⁺ used in this study were reported in our previous work (Patcharavorachot et al., 2010).

2.3. SOFC performance

In order to evaluate the steady-state fuel cell performance, the model equations of SOFC consisting of mass balances and electrochemical equations as well as the kinetic reaction equations are simultaneously solved by using MATLAB. In this study, the average current density (j_{ave}), the fuel utilization factor (U_f) and the air ratio (λ_a) must be specified to determine the molar flow rate of fuel (F_f) and air (F_a) supplied to the fuel cell. Therefore, the output parameters explained the SOFC performance are the power density (P_{SOFC}) and the fuel cell efficiency (ϵ_{SOFC}).

$$P_{\text{SOFC}} = j_{\text{ave}} V \quad (8)$$

$$\epsilon_{\text{SOFC}} = \frac{P_{\text{SOFC}} LW}{(y_{\text{CH}_4}^{\text{in}} LHV_{\text{CH}_4}) F_f} \times 100\% \quad (9)$$

$$U_f = \frac{j_{\text{ave}} LW}{2F(4y_{\text{CH}_4}^{\text{in}}) F_f} \quad (10)$$

$$\lambda_a = \frac{2F(y_{\text{O}_2}^{\text{in}}) F_a}{j_{\text{ave}} LW} \quad (11)$$

In this study, the SOFC is assumed to be operated under isothermal condition; therefore, the heat duty of the SOFC (Q_{SOFC}) can be calculated based on the energy balance equations as:

$$Q_{\text{SOFC}} = \left(\sum_{\text{in,anode}} n_i H_i - \sum_{\text{out,anode}} n_i H_i \right) + \left(\sum_{\text{in,cathode}} n_i H_i - \sum_{\text{out,cathode}} n_i H_i \right) - P_{\text{SOFC}} \quad (21)$$

where n_i and H_i denote the molar flow rate (mol s⁻¹) and the enthalpy (kJ/mol) of component i , respectively.

3. Results and discussion

Under the nominal condition, DIR-SOFC-H⁺ is fuelled by methane, steam and air with the H₂O/CH₄ ratio of 2 and the O₂/CH₄ ratio of 0.2 at the fuel channel while the dry air (~ 0.1% H₂O) is fed at the air channel. The SOFC-H⁺ is operated at 750°C and 1 bar, whereas the average current density, the fuel utilization and the air ratio are set as 0.5 A cm⁻², 75% and 8.5, respectively. Fig. 1 presents the molar flow rate profiles of all

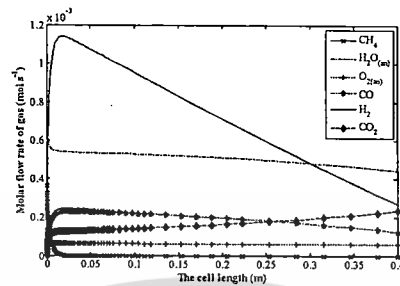


Fig. 1. Component profiles at the fuel channel under nominal conditions.

components in the fuel channels along the cell length. At the entrance of the fuel channel, the total oxidation and steam reforming reactions are mainly occurred and thus, CH_4 , O_2 and H_2O are consumed immediately while the generation of H_2 , CO and CO_2 is observed. When CH_4 is completely consumed, H_2 decreases along the length of fuel cell because the electrochemical reaction becomes important. In the case of the SOFC- H^+ , H_2O is produced at the cathode and thus, the amount of H_2O in the fuel channel is relatively constant. At the exit of the SOFC- H^+ , the compositions of the fuel stream are 38.89% H_2O , 5.52% O_2 , 11.04% CO , 23.7% H_2 and 20.84% CO_2 , whereas the oxidant stream consists of 4.91% H_2O , 18.07% O_2 and 77.02% N_2 . It is noted that the DIR-SOFC- H^+ with autothermal reforming of methane can suppress the CO formation compared with in the case of steam reforming operation (Arpornwichanop et al., 2010). At these conditions, the power density and fuel cell efficiency predicted are 0.26 W cm^{-2} and 37.95%, respectively. In addition, it is found that the SOFC- H^+ provides the net heat of 0.16 kJ/s to maintain a constant operating temperature.

3.1 Effect of operating temperature

When the SOFC- H^+ is operated at a lower temperature, the power density and fuel cell efficiency are expected to significantly decrease. However, it can reduce the CO formation in the fuel stream (Fig. 2a). This is because the water gas shift reaction is favored at the low temperature operation and thus, CO is more consumed to produce H_2 .

3.2. Effect of $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ feed ratio

In this section, the effect of the $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ feed ratio on the fuel cell performance and the CO formation are investigated. The $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ feed ratio is varied from 2 to 6 while the O_2/CH_4 feed ratio is kept constant at 0.2. When more H_2O is added to the DIR-SOFC- H^+ , it is found that the CO formation in the fuel channel can be reduced. This is mainly because an addition of H_2O can promote the water gas shift reaction (Fig. 2a). However, adding more H_2O to the DIR-SOFC- H^+ system may slightly deteriorate the power density and fuel cell efficiency due to the dilution of H_2 concentration in the fuel channel.

3.3. Effect of O_2/CH_4 feed ratio

In the case of SOFC operation, an addition of O_2 along with CH_4 and H_2O should be carefully determined, due to the fact that O_2 is a poisonous gas for the electrochemical reaction at the fuel channel. In this section, the effect of O_2/CH_4 feed ratio (0.05-0.25) is studied. In general, adding O_2 strongly affects the methane conversion rate via the total oxidation; a significant generation of H_2O is observed instead of H_2 . Moreover, the result indicates that the amount of CO is reduced when the SOFC- H^+ is operated at a

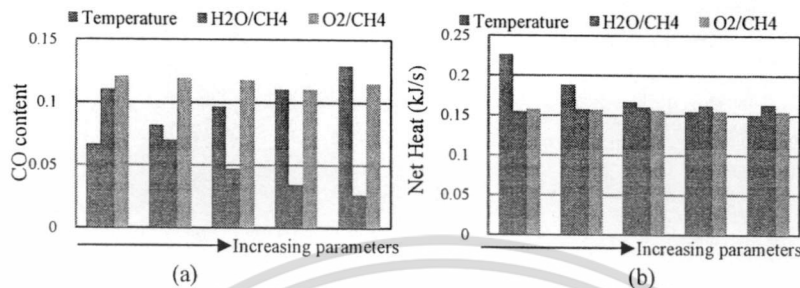


Fig. 2. (a) CO content and (b) Net heat at different operating conditions.

higher O₂/CH₄ feed ratio (Fig. 2a). As a consequence of less concentration of H₂, an increase in the O₂/CH₄ feed ratio leads to the decreased cell performance.

3.4. Heat produced from the SOFC-H⁺ with internal autothermal reforming

Considering the net heat obtained from the SOFC-H⁺, the operating temperature is found to be the key parameter that strongly affects the net heat of the DIR-SOFC-H⁺ (Fig. 2b). When operated at a lower temperature, the higher amount of heat is generated by the DIR-SOFC-H⁺ to maintain at the isothermal operation. Thus, it can be seen that the net heat energy obtained from the DIR-SOFC-H⁺ is higher when the operating temperature decreases.

4. Conclusions

In this study, a SOFC-H⁺ with internal autothermal reforming of methane is investigated by using a one-dimensional steady-state model coupled with a detailed electrochemical model. The results shows that the DIR-SOFC-H⁺ operated at 750°C and 1 bar with average current density of 0.5 A cm⁻², fuel utilization of 0.75 and air ratio of 8.5 gives the power density of 0.26 W cm⁻² and fuel cell efficiency of ~38%. Interestingly, the autothermal reforming operation in the SOFC-H⁺ is beneficial to suppress carbon formation. The results also reveal that increasing H₂O/CH₄ and O₂/CH₄ feed ratios and decreasing operating temperature can reduce the CO content in the fuel channel.

5. Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the financial supports from the Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and the Thailand Research Fund.

References

- P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum, 2002, Modelling of an indirect internal reforming solid oxide fuel cell, *Chemical Engineering Science* 57, 1665–1677.
- A. Arpornwichanop, Y. Patcharavorachot, S. Assabumrungrat, 2010, Analysis of a proton conducting SOFC with direct internal reforming, *Chemical Engineering Science*, 65, 581–589.
- M.H. Halabi, J.M. Croon, J. Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, 2008, Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer, *Chemical Engineering Journal*, 137, 568–578.
- Y. Patcharavorachot, N.P. Brandon, W. Paengjuntuek, S. Assabumrungrat, A. Arpornwichanop, 2010, Analysis of Planar Solid Oxide Fuel Cells based on Proton-Conducting Electrolyte. *Solid State Ionics*, 181, 1568–1576.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Manuscript Number: CHERD-D-12-00615

Title: Investigation of a proton-conducting SOFC with internal
autothermal reforming of methane

Article Type: SI: ESCAPE 22

Keywords: proton-conducting SOFC; direct internal reforming; autothermal
reforming; theoretical analysis.

Corresponding Author: Dr. Yaneeporn Patcharavorachot,

Corresponding Author's Institution: King Mongkut's Institute of
Technology Ladkrabang

First Author: Amornchai Arpornwichanop

Order of Authors: Amornchai Arpornwichanop; Yaneeporn Patcharavorachot

Abstract: This study presents a performance analysis of a proton-conducting SOFC (SOFC-H⁺) with internal reforming of methane. The autothermal reforming within the SOFC-H⁺ stack is considered to be a potential solution of the carbon formation problem facing in operation of internal steam reforming SOFC-H⁺. A one-dimensional, steady-state model of the SOFC-H⁺ coupled with a detailed electrochemical model is employed to investigate its performance in terms of power density and fuel cell efficiency. The simulation results show that when SOFC-H⁺ is operated under an autothermal reforming environment, the presence of carbon monoxide, which is a major cause of carbon formation, in the fuel cell stack decreases. Effect of key operating parameters, such as temperature, steam-to-carbon and oxygen-to-carbon feed ratios, current density and fuel utilization, on the SOFC-H⁺ performance in terms of electrical efficiencies and energy demand is also investigated. The results indicate that operating temperatures has strong influence on SOFC-H⁺ performance, carbon monoxide production and heat generation.

Highlights

- A performance of SOFC-H⁺ with internal autothermal reforming of methane is investigated.
- Effect of key operating parameters on the SOFC-H⁺ performance is analyzed.
- Addition of oxygen to the fuel channel of SOFC-H⁺ reduces the amount of CO.
- High efficiency of SOFC-H⁺ can be achieved at high temperature and low current density operation.



Submitted to Chemical Engineering Research and Design

Type of manuscript: Full length article

Investigation of a proton-conducting SOFC with internal autothermal reforming of methane

Amornchai Arpornwichanop^a and Yaneeporn Patcharavorachot^{b,*}

^a Computational Process Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^b School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

* Corresponding author. Tel.: +66-2-3298360; fax.: +66-2-3298360 Ext. 4

Email: kpyaneep@kmitl.ac.th. (Y. Patcharavorachot)

Abstract

This study presents a performance analysis of a proton-conducting SOFC (SOFC-H⁺) with internal reforming of methane. The autothermal reforming within the SOFC-H⁺ stack is considered to be a potential solution of the carbon formation problem facing in operation of internal steam reforming SOFC-H⁺. A one-dimensional, steady-state model of the SOFC-H⁺ coupled with a detailed electrochemical model is employed to investigate its performance in terms of power density and fuel cell efficiency. The simulation results show that when SOFC-H⁺ is operated under an autothermal reforming environment, the presence of carbon monoxide, which is a major cause of carbon formation, in the fuel cell stack decreases. Effect of key operating parameters, such as temperature, steam-to-carbon and oxygen-to-carbon feed ratios, current density and fuel utilization, on the SOFC-H⁺ performance in terms of electrical efficiencies and energy demand is also investigated. The results indicate that operating temperatures has strong influence on SOFC-H⁺ performance, carbon monoxide production and heat generation.

Keywords: Proton-conducting SOFC; Direct internal reforming; Autothermal reforming; Theoretical analysis

1. Introduction

A solid oxide fuel cell (SOFC) has attracted considerable interest for distributed power sources due to its higher efficiency, compared with other types of fuel cell. Typically, SOFC is operated under high temperatures (800-1000 °C) and thus, a waste gas released from SOFC stack at high temperatures can be used as a heat source for cogeneration applications and bottoming cycles to further enhance the overall efficiency of a power system (Akkaya et al., 2008; Santin et al., 2010). In addition, various hydrocarbon fuels, e.g., methane, ethanol, methanol, ammonia and biogas, can be directly fed to the SOFC anode side where hydrogen is generated through reforming reactions and used for power generation (Arpornwichanop et al., 2009; Arpornwichanop et al., 2010; Shiratori et al., 2010; Vakouftsi et al., 2011; Hajimolana et al., 2012; Leone et al., 2012). This operation is referred to as a direct internal reforming SOFC (DIR-SOFC). The benefits of DIR-SOFC are that no external reformer is needed and the overall system efficiency is higher, as well as the operating cost can be reduced (Arpornwichanop et al., 2010).

In general, there are two types of electrolyte (i.e., oxygen-ion and proton-conducting electrolytes) possible for use in SOFCs. For a conventional SOFC based on an oxygen-ion conductor (SOFC-O²⁻), oxygen ions migrate through the electrolyte from the cathode to the anode and react with hydrogen at the anode side to produce water and electrons. Water generated at the anode always dilutes the concentration of hydrogen, and thereby decreasing a fuel cell efficiency. In case of an SOFC based on a proton conductor (SOFC-H⁺), protons are formed at the anode side, move to the cathode side and react with oxygen to produce electrons and water. As a result, the performance of SOFC-H⁺ is not influenced by a dilution effect. In addition, because SOFC-H⁺ exhibits a high proton conductivity at intermediate temperature operations (300-700 °C) (Epifanio et al., 2008), it is possible to use SOFC-H⁺ for vehicular applications with an acceptable start-up time (Zamfirescu and Dincer, 2009). Due

to the advantages of SOFC-H⁺, many researchers have concentrated on development of a proton-conducting electrolyte for SOFC-H⁺ (Taherparvar et al., 2003; Jamsak et al., 2007; Ni et al., 2008; Zamfirescu and Dincer 2009; Arpornwichanop et al., 2010; Patcharavorachot et al., 2010; Ding et al., 2011; Bavarian and Soroush, 2012); however, works on design and analysis of SOFC-H⁺ in either stack or system levels are quite limited, especially on the SOFC-H⁺ with DIR operation (Jamsak et al., 2007; Ni et al., 2008; Arpornwichanop et al., 2010;).

Theoretically, the reforming process for the DIR operation of SOFCs involves an endothermic steam reforming reaction to which the heat released from electrochemical reactions in fuel cell can supply. However, the high endothermicity of steam reforming reaction and the unbalance of reaction heats may cause a large temperature gradient across the SOFC stack. This factor leads to high internal stresses in the cell component and consequently, a mechanical failure (Aguiar et al., 2004; Vijay et al., 2012). In addition, a complete internal reforming of fuel may lead to a carbon deposition at the anode side, resulting in loss of the SOFC performance (Chen et al., 2011). It is also reported that when the SOFC-H⁺ is operated under the internal steam reforming of methane, high content of carbon monoxide (25 mol.%) exists in the fuel channel and would cause a carbon formation, according to the Boudouard reaction ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$), thereby hindering the SOFC-H⁺ performance (Arpornwichanop et al., 2010). To overcome such a difficulty, oxygen or air is fed to the SOFC-H⁺ coupled with methane and steam feed streams. The combination of steam reforming and partial oxidation, also known as an autothermal reforming operation, provides efficient heat balance and can decrease the requirement of an external heat for the reaction (Hiei et al., 1996; Authayanun et al., 2010; Dokmaingam et al., 2010). Furthermore, it was reported in the literature that the addition of air to the steam reforming reaction suppresses the carbon formation (Laosiripojana et al., 2007; Halabi et al., 2008). To improve its

performance and achieve its optimal design, the SOFC-H⁺ with internal autothermal reforming should be further studied and analyzed. Operating conditions should also be carefully determined to compromise the SOFC-H⁺ performance and operation.

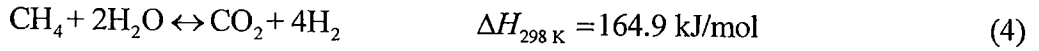
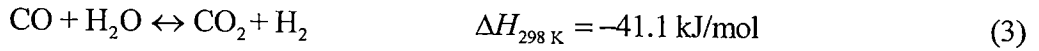
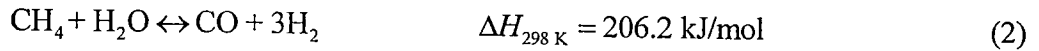
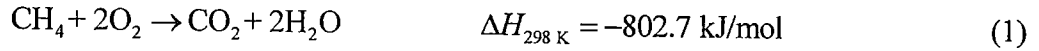
This study aims to perform a detailed analysis of a DIR-SOFC-H⁺ in which the autothermal reforming of methane is carried out. A DIR-SOFC-H⁺ stack model coupled with a detailed electrochemical model taking into account all voltage losses is employed for steady state simulations. Effect of key operating parameters, e.g., temperature, steam-to-carbon and oxygen-to-carbon feed ratios and fuel utilization on the DIR-SOFC-H⁺ performance in terms of power density, cell efficiency and carbon formation is investigated. In addition, the net heat produced from the DIR-SOFC-H⁺ is also considered.

2. SOFC-H⁺ with internal autothermal reforming of methane

A single planar anode-supported SOFC-H⁺ has three main parts: the fuel channel, the air channel and the solid part that consists of anode, proton-conducting electrolyte and cathode, as shown in Fig. 1. The most common materials used for the electrodes and electrolyte of the SOFC-H⁺ are Pt and SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} (SCY), respectively. The SCY electrolyte is established as a proton-conducting material with relatively high proton conductivity and has been used in several studies (Taherparvar et al., 2003; Potter and Baker, 2006; Pekridis et al., 2007).

2.1 SOFC-H⁺ operation

When SOFC-H⁺ is operated under the internal autothermal reforming of methane, a gas mixture of methane, steam and oxygen is fed into a fuel channel. There are main four reactions occurred within the SOFC-H⁺: the oxidation (Eq. (1)), the methane steam reforming (Eq. (2)), the water gas-shift (Eq. (3)) and the reverse methanation (Eq. (4)).



Hydrogen produced from these reactions is oxidized to produce protons and electrons at the anode side. The electrons flow from the anode to the cathode through the external circuit while the protons move through the electrolyte to the interface where they react with oxygen molecules in the oxidant fed to the cathode side and here the water is produced. The overall electrochemical reaction in the SOFC- H^+ is shown below:



2.2 SOFC- H^+ model

A mathematical model of SOFC- H^+ consists of two mass balances around the fuel and air channels and an electrochemical model that relates the fuel and air compositions and temperature to the fuel cell voltage, current density and voltage losses. The assumptions used to develop the model of the DIR-SOFC- H^+ are as follows: (1) steady state operation, (2) one-dimensional variation in a gas flow direction, (3) uniform operating temperature and pressure over the fuel cell geometry, (4) all gas components have ideal gas behavior, (5) hydrogen is only electrochemically oxidized and (6) constant fluid properties. In addition, the velocities of fuel and air are assumed to be constant along the channels (Arpornwichanop et al., 2010).

2.2.1 Mass balances

By performing mass balances, the differential equations describing the changes in the concentration of gas in fuel and air channels along the axial direction can be written as:

Fuel channel:

$$\frac{dC_{i,f}}{dx} = \frac{1}{u_f} \sum_{j \in \{(1)-(5)\}} \nu_{i,j} R_j \frac{1}{h_f} \quad (6)$$

$$i \in \{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}_{(\text{an})}, \text{O}_{2(\text{an})}, \text{CO}, \text{H}_2, \text{CO}_2\}$$

Air channel:

$$\frac{dC_{i,a}}{dx} = \frac{1}{u_a} \sum_{j \in \{(5)\}} \nu_{i,j} R_j \frac{1}{h_a} \quad (7)$$

$$i \in \{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ca})}, \text{O}_{2(\text{ca})}, \text{N}_2\}$$

where “an” and “ca” stand for the anode and cathode sides, respectively, $C_{i,f}$ and $C_{i,a}$ represent the molar concentration of component i in fuel and air channels, respectively, $\nu_{i,j}$ is the stoichiometric coefficient of component i in reaction j , R_j is the rate of reaction j , u_f and u_a are the fuel and air velocities, and h_f and h_a are the height of fuel and air channels, respectively.

2.2.2 Kinetic model

The kinetic rate equations for the oxidation, steam reforming, water gas-shift reactions and reverse methanation reactions are obtained from Halabi et al. (2008) as follows:

$$r_1 = \frac{k_{1a} p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4}^{\text{ox}} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2}^{\text{ox}} p_{\text{O}_2})^2} + \frac{k_{1b} p_{\text{CH}_4} p_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4}^{\text{ox}} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2}^{\text{ox}} p_{\text{O}_2})} \quad (8)$$

$$r_2 = \frac{k_2 / p_{\text{H}_2}^{2.5} (p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}} / K_{\text{eq},2})}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^2} \quad (9)$$

$$r_3 = \frac{k_3 / p_{\text{H}_2} (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} / K_{\text{eq},3})}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^2} \quad (10)$$

$$r_4 = \frac{k_4 / p_{H_2}^{3.5} (p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - p_{H_2}^4 p_{CO_2} / K_{eq,4})}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2})^2} \quad (11)$$

where r_j is the rate of reaction j (Eqs. (1)-(4)), k_j is the kinetic rate constant of reactions j , $K_{eq,j}$ is the equilibrium constant of reaction j , K_i^C is the adsorption constant of component i ($i = CH_4$ and O_2) in the oxidation reaction. The reaction equilibrium constants and Arrhenius kinetic parameters are listed in Table 1. The Van't Hoff parameters for species adsorption are given in Table 2.

To account for the intraparticle transport limitation, average reaction rates are determined by multiplying the reaction rates (Eqs. (8)–(11)) with the effectiveness factor (η) that are $\eta_1 = 0.05$, $\eta_2 = 0.07$, $\eta_3 = 0.7$, and $\eta_4 = 0.06$, respectively (Halabi et al. (2008)).

The rate expression of the electrochemical reaction based on the amount of H_2 and O_2 consumed and H_2O produced is related to the electric current density (j) as:

$$R_3 = \frac{j}{2F} \quad (12)$$

2.2.3 Electrochemical equations

The electrochemical equations describing the mechanism of fuel conversion to electricity are employed to predict the performance of SOFC by correlating current density with cell voltage and voltage losses found in the fuel cell. Under an ideal condition, the SOFC can achieve the maximum voltage, referred to as an open circuit voltage (E^{OCV}). However, in real operation, the cell voltage at the closed-circuit condition (V) is always lower than E^{OCV} due to the presence of various voltage losses. In general, there are main five loss mechanisms at a given current density. They are: (1) activation loss at the anode ($\eta_{act,an}$), which is the voltage loss caused by the hydrogen oxidation at the anode side, (2) concentration loss at the anode ($\eta_{conc,an}$), which is caused by the transport of gaseous fuel

through porous anode, (3) ohmic loss (η_{ohm}), which is due to the resistance to the flow of protons in the electrolyte, (4) activation loss at the cathode ($\eta_{act,can}$), which is the voltage loss caused by the oxygen reduction at the cathode side and (5) concentration loss at the cathode side ($\eta_{conc,ca}$), which is caused by the transport of gaseous oxidant through porous cathode. The electrochemical equations of the SOFC- H^+ used in this study were reported in our previous work (Patcharavorachot et al., 2010), as summarized in Table 3.

2.2.4 SOFC performance

In order to evaluate the steady-state fuel cell performance, the model equations of the SOFC- H^+ consisting of mass balances and electrochemical equations as well as the kinetic reaction equations are simultaneously solved by using MATLAB. The average current density (j_{ave}), the fuel utilization factor (U_f) and the air ratio (λ_a) have to be pre-specified to determine the molar flow rate of fuel (F_f) and air (F_a) supplied to the fuel cell. The output parameters showing the SOFC performance are the power density (P_{SOFC}) and the fuel cell efficiency (ε_{SOFC}) as:

$$U_f = \frac{j_{ave} LW}{2F(4y_{CH_4}^{in})F_f} \quad (23)$$

$$\lambda_a = \frac{2F(y_{O_2}^{in})F_a}{j_{ave} LW} \quad (24)$$

$$P_{SOFC} = j_{ave} V \quad (25)$$

$$\varepsilon_{SOFC} = \frac{P_{SOFC} LW}{(y_{CH_4}^{in} LHV_{CH_4})F_f} \times 100\% \quad (26)$$

It is noted that in this study, SOFC- H^+ is assumed to be operated under isothermal condition; therefore, the heat duty of the fuel cell (Q_{SOFC}) can be calculated based on the energy balance around the fuel cell stack as:

$$Q_{\text{SOFC}} = \left(\sum_{\text{in,anode}} n_i H_i - \sum_{\text{out,anode}} n_i H_i \right) + \left(\sum_{\text{in,cathode}} n_i H_i - \sum_{\text{out,cathode}} n_i H_i \right) - P_{\text{SOFC}} \quad (27)$$

where n_i and H_i denote the molar flow rate (mol s^{-1}) and the enthalpy (kJ/mol) of component i , respectively.

3. Results and discussion

Table 4 shows the values of operating condition, cell geometry and material property for simulation of the SOFC- H^+ with internal autothermal reforming of methane. Under the standard conditions, the DIR-SOFC- H^+ is fed by methane, steam and air at the steam-to-carbon ratio (S/C) of 2 and oxygen-to-carbon ratio (O/C) of 0.2 at the fuel channel while the dry air ($\sim 0.1\%$ H_2O) is fed at the air channel. The proposed models as described in the previous section are employed to predict the distribution of gas composition along the fuel and air channels and all the electrochemical-related variables (e.g., open-circuit voltage, activation, ohmic, and concentration overpotential and cell voltage) as well as the fuel cell efficiency and power density.

Figs. 2(a)-(b) show the molar flow rate profiles of all components in the fuel and air channels along the cell length. As seen in Fig. 2(a), CH_4 , O_2 and H_2O are consumed suddenly at the inlet of the fuel channel while the generation of H_2 , CO and CO_2 can be observed. This is because the oxidation and steam reforming reactions are much faster reactions. When most CH_4 is completely consumed, H_2 decreases along the length of fuel cell because the electrochemical reaction becomes important. Regarding the SOFC- H^+ operation, H_2O is produced at the cathode side as shown in Fig. 2(b), thereby the amount of H_2O in the fuel channel is relatively constant. At the exit of the SOFC- H^+ , the compositions of the fuel stream are 38.89% H_2O , 5.52% O_2 , 11.04% CO , 23.7% H_2 and 20.84% CO_2 , whereas the oxidant stream consists of 4.91% H_2O , 18.07% O_2 and 77.02% N_2 . From the simulation result,

it is obvious that the DIR-SOFC-H⁺ with autothermal reforming of methane can reduce the content of CO compared to that with steam reforming operation (Arpornwichanop et al., 2010). For the DIR-SOFC-H⁺ with steam reforming, H₂O is required to shift the steam reforming toward and convert CO to H₂. However, due to the generation of H₂O at the cathode side, there are less amount of H₂O appeared at the anode side and thus, the high content of CO is observed. Unlike the DIR-SOFC-H⁺ with steam reforming operation, use of the autothermal reforming can suppress the CO formation. The addition of oxygen in the fuel channel increases the methane conversion and more H₂ and H₂O are generated by the oxidation (Eq. (1)) and steam reforming (Eq. (2)). H₂O produced from these reactions is sufficient to convert CO and thus, the amount of CO in the exit fuel stream of the DIR-SOFC-H⁺ with autothermal reforming is lower.

Under the standard conditions, the cell voltage, power density and fuel cell efficiency predicted are 0.53 V, 0.26 W cm⁻² and 37.95%, respectively. When considering individual voltage losses, it is found that the activation losses ($\eta_{act.an}$ and $\eta_{act.ca} = 0.3274$ V) represent a major loss in the SOFC-H⁺, followed by the ohmic loss ($\eta_{ohm} = 0.207$ V), cathode concentration loss ($\eta_{conc.ca} = 0.10052$ V) and anode concentration loss ($\eta_{conc.an} = 0.0008$ V). It is noted that the anode activation loss is equal to the cathode activation loss because the exchange current densities of the anode and cathode are assumed to be the same (Table 4). The results also indicate that the anode concentration loss can be negligible, compared to the cathode concentration loss. This is due to the fact that there is only H₂ at the anode side, thereby it is easily to transport to the reaction site, leading to a lower concentration loss. Unlike the anode side, there are the reactant O₂ and the product H₂O in the cathode side, the H₂O molecules hinder the transport of O₂, resulting in a higher concentration loss. In addition, the simulation result reveals that under the isothermal condition, the SOFC-H⁺ generates the net heat of 0.16 kJ/s.

In the next subsection, the effect of key operating conditions, e.g., operating temperature (T), S/C, O/C, average current density (j_{ave}) and fuel utilization (U_{fuel}) on the DIR-SOFC- H^+ performance is examined. Table 5 summarizes a range of operating conditions studied here. Fig. 3 presents the influences of operating temperature, S/C and O/C on the power density, cell efficiency, CO content as well as the net heat produced by the SOFC. Furthermore, the results of changing in the average current density and fuel utilization are shown in Fig. 4.

3.1 Effect of operating temperature

The DIR-SOFC- H^+ performance is improved when operating temperatures increase. A raise in the operating temperature strongly increase the rate of chemical reactions; more hydrogen produced from the reforming reactions (Eqs. (1)-(4)) is highly consumed by the electrochemical reaction (Eq. (5)) and thus, the cell voltage is higher. Moreover, a higher temperature operation causes a reduction of the ohmic loss and consequently, the power density (Fig. 3(a)) and the cell efficiency (Fig. 3(b)) are enhanced. However, the increment of the operating temperature results in a higher content of CO in the fuel stream, as illustrated in Fig. 3(c). This is mainly because the water gas-shift reaction (Eq. (3)) is favored at a lower temperature operation.

In general, the DIR-SOFC- H^+ with autothermal reforming operation, which is a mildly exothermic reaction, should generate more heat when operating at higher temperatures. However, the simulation result shows a decrease in the net heat produced by the DIR-SOFC- H^+ (Fig. 3(d)). This can be explained that when oxygen is completely reacted with methane via the oxidation reaction, the steam reforming reaction is more pronounced and its reaction rate increases with the increased operating temperature. Thus, the reaction heat released by the electrochemical reaction is more consumed to accomplish the reforming reaction. It is

noted that the amount of oxygen fed to the DIR-SOFC-H⁺ is generally limited for a safety reason.

3.2 Effect of steam-to-carbon and oxygen-to-carbon feed ratios

In this section, the effect of S/C and O/C feed ratios on the power density, cell efficiency, CO production and net generated heat is investigated. As seen in Figs. 3(a)-(b), the increases of S/C and O/C have insignificant effect on the fuel cell performance. Increasing S/C (at constant O/C = 0.2) causes a slight decrease in the power density and cell efficiency due to the dilution effect of H₂. However, the use of excess H₂O is beneficial to the decrease of CO, as demonstrated in Fig. 3(c), because an addition of H₂O can promote the water gas-shift reaction.

Likewise, the DIR-SOFC-H⁺ operated at a higher O/C ratio (constant S/C = 2) can reduce the generation of CO. Adding O₂ strongly affects the methane conversion through the oxidation reaction and a significant increase in H₂O generation is observed instead of H₂. As a consequence of the H₂O production, the presence of CO in the fuel channel reduces (Fig. 3(c)). The addition of O₂ along with CH₄ and H₂O, however, should be carefully determined. It is also found that the increases of S/C and O/C feed ratios have less influence on the net heat obtained from the SOFC-H⁺ (Fig. 3(d)).

3.3 Effect of average current density

In this study, the average current density and fuel utilization factor, which are used to determine the molar flow rate of fuel and air supplied to the fuel cell, are key parameters having an effect on the SOFC operation. It is found from the results that an increase in average current density results in the increased power density even the voltage losses increase (Fig. 4(a)). Unlike the power density, the cell efficiency is hindered when the SOFC-H⁺ is

operated at a higher operating current density (Fig. 4(b)). Under this operating condition, the molar flow rate of fuel fed to the fuel cell is much higher and thus, the cell efficiency is strongly reduced. Fig. 4(c) shows that the increment of average current density hardly affects the CO formation. Since an increase in the average current density cause a higher electrochemical reaction rate, the DIR-SOFC-H⁺ generates more heat to the surrounding (Fig. 4(d)).

3.4 Effect of fuel utilization

As mentioned above, the fuel utilization is a key parameter to indicate the performance of SOFC. For operation of the SOFC-H⁺ under high fuel utilization, a concentration loss becomes the dominant loss due to the large reduction of H₂ fuel at the fuel channel, resulting in the reduced power density (Fig. 4(a)). However, at high fuel utilization, the chemical energy of the fuel can be converted into electricity, leading to the improved fuel cell efficiency (Fig. 4(b)). Furthermore, it is noticed that the content of CO reduces when the SOFC-H⁺ is operated at higher fuel utilization. Due to a higher consumption of H₂, water gas-shift reaction is shifted toward the product side and thus, a lower amount of CO is present. (Fig. 4(c)). In addition, the net heat obtained from the SOFC-H⁺ can be raised by increasing the fuel utilization (Fig. 4(d)) as can be explained in a similar way with the effect of the average current density.

4. Conclusions

In this study, a performance of a SOFC-H⁺ with internal autothermal reforming of methane is analyzed based on a one-dimensional, steady-state model of the SOFC-H⁺ coupled with a detailed electrochemical model. The results show that the DIR-SOFC-H⁺ operated at 750°C and 1 bar with the average current density of 0.5 A cm⁻², fuel utilization of

0.75 and air ratio of 8.5 gives the power density of 0.26 W cm^{-2} and fuel cell efficiency of 38%. Interestingly, the introduction of oxygen to a steam reforming environment, known as an autothermal reforming is beneficial to the SOFC- H^+ operation; the presence of CO, which is related to the possibility of carbon formation, in the fuel cell is reduced. The simulation results show that CO generation can be significantly reduced by increasing the S/C and O/C feed ratios as well as decreasing the operating temperature. Furthermore, the SOFC- H^+ with internal autothermal reforming release heat, which can be used for other energy-demanding units in the SOFC system. For the efficient operation of the SOFC- H^+ with internal autothermal reforming, it should be operated at high operating temperatures and low average current density to achieve a high efficiency.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the supports from the Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and the Thailand Research Fund.

Nomenclature

| | |
|---------------------|---|
| A | cross section area of reactor (m^2) |
| $C_{p,i}$ | heat capacity of component i (J/mol K) |
| C_i | molar concentration of component i (mol m^{-3}) |
| $D_{\text{an,eff}}$ | effective gas diffusion coefficient in the anode side ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) |
| $D_{\text{ca,eff}}$ | effective gas diffusion coefficient in the cathode side ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) |
| E_a | activation energy (kJ mol^{-1}) |
| $E_{a,j}$ | activation energy of reaction j (J/mol) |
| E^{OCV} | open-circuit voltage (OCV) (V) |
| E^0 | OCV at standard temperature and pressure (V) |

| | |
|---------------------------|--|
| F | Faraday's constant ($C \text{ mol}^{-1}$) |
| F_{air} | molar flow rate of air (mol s^{-1}) |
| F_{fuel} | molar flow rate of the fuel (mol s^{-1}) |
| h_a | air channel height (m) |
| h_f | fuel channel height (m) |
| $\Delta H_{\text{ads},i}$ | adsorption heat of components i |
| H_j | heat of reactions j (J/mol) |
| $j_{\text{ave},j}$ | average and local current density (A m^{-2}) |
| $j_{0,\text{electrode}}$ | exchange current density (A m^{-2}) |
| K_{cqr} | equilibrium constant for water gas shift reaction |
| k_0 | pre-exponential constant for reforming reaction ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$) |
| k_j | rate constant of reactions j (mol/kg s) |
| k_{oj} | pre-exponential factor of rate constant for reactions j (mol/kg s) |
| $K_{\text{eq},j}$ | equilibrium constant of reactions j |
| K_i | adsorption coefficient of component i |
| K_i^0 | adsorption coefficient of component i for oxidation reaction |
| K_{oi} | van't Hoff parameters of component i |
| k_{WGSR} | pre-exponential factor for water gas shift reaction ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ Pa}^{-2}$) |
| L | cell length (m) |
| LHV | lower heating value (kJ mol^{-1}) |
| n | number of electrons participating in the electrochemical reaction |
| P | absolute pressure (kPa) |
| p_i | partial pressure of component i (kPa) |
| P_{SOFC} | power density (W m^{-2}) |

| | |
|-------------------|---|
| R_{ohm} | ohmic resistance ($\Omega \text{ m}^2$) |
| \mathfrak{R} | gas constant ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) |
| R_j | rate of reaction j ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) |
| T | temperature (K) |
| U_{fuel} | fuel utilization |
| u_a | air velocity (m s^{-1}) |
| u_f | fuel velocity (m s^{-1}) |
| V | operating cell voltage (V) |
| W | cell width (m) |
| y_i | mole fraction of component i |

Greek symbols

| | |
|-----------------------------|--|
| α | transfer coefficient |
| ε | porosity of catalyst |
| $\varepsilon_{\text{SOFC}}$ | fuel cell efficiency (%) |
| η_{act} | activation overpotential (V) |
| η_{con} | concentration overpotential (V) |
| η_{ohm} | ohmic overpotential (V) |
| σ_{ele} | conductivity of electrolyte ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) |
| τ_{an} | anode thickness (m) |
| τ_{ca} | cathode thickness (m) |
| τ_{ele} | electrolyte thickness (m) |
| η_j | effectiveness factor of reactions j |
| ρ_{cat} | density of catalyst (kg/m^3) |

v_{ij} stoichiometric coefficient of component i in reaction j

Superscripts

I electrode|electrolyte interface

in feed inlet condition

Subscripts

a air channel

an anode

ca cathode

cat catalyst

ele electrolyte

f fuel channel

i component

j reaction

k channel

References

Aguiar, P., Chadwick, D., Kershenbaum, L., 2004. Dynamic Effects in Autothermal Systems: Application to a Coated-Wall Internally Reformed Solid Oxide Fuel Cell. Chem. Eng. Res. Des. 82, 259–266.

Akkaya, A.V., Sahin, B., Erdem, H.H., 2008. An analysis of SOFC/GT CHP system based on exergetic performance criteria. Int. J. Hydrogen Energy 33, 2566-2577.

- Arpornwichanop, A., Chalermpanchai, N., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S., Tade, M. 2009. Performance of an anode-supported solid oxide fuel cell with direct-internal reforming of ethanol. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 7780-7788.
- Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y., Assabumrungrat, S., 2010. Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming. *Chem. Eng. Sci* 65, 581-589.
- Authayanun, S., Arpornwichanop, A., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S., 2010. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 6617-6623.
- Bavarian, M., Soroush, M., 2012. Mathematical modeling and steady-state analysis of a proton-conducting solid oxide fuel cell. *J. Bavarian Process Control* 22, 1521-1530.
- Chen, T., Wang, W.G., Miao, H., Li, T., Xu, C., Evaluation of carbon deposition behavior on the nickel/yttrium-stabilized zirconia anode-supported fuel cell fueled with simulated syngas. *J. Power Sources* 196, 2461-2468.
- D'Epifanio, A., Fabbri, E., Di Bartolomeo, E., Licocchia, S., Traversa, E., 2008. Design of $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Protonic Conductor to Improve the Electrochemical Performance in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). *Fuel Cells* 8, 69-76.
- Ding, H., Xie, Y., Xue, X., 2011. Electrochemical performance of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte based proton-conducting SOFC solid oxide fuel cell with layered perovskite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode. *J. Power Sources* 196, 2602-2607.
- Dokmaingam, P., Irvine, J.T.S., Assabumrungrat, S., Charojrochkul, S., Laosiripojana, N., 2008. Modeling of IT-SOFC with indirect internal reforming operation fueled by methane: Effect of oxygen adding as autothermal reforming. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 13271-13279.

- Halabi, M.H., Croon, J.M., Schaaf, J., Cobden, P.D., Schouten, J.C., 2008. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer: Chem. Eng. J. 137, 568-578.
- Hajimolana, S.A., Hussain, M.A., Wan Daud, W.M.A., Chakrabarti, M.H., 2012. Dynamic modelling and sensitivity analysis of a tubular SOFC fuelled with NH₃ as a possible replacement for H₂. Chem. Eng. Res. Des., In Press, Corrected Proof, Available online 12 March 2012, doi:10.1016/j.cherd.2012.03.004.
- Hiei, Y., Ishihara, T., Takita, Y., 1996. Partial oxidation of methane for internally reformed solid oxide fuel cell. Solid State Ionics 86–88, 1267-1272
- Jamsak, W., Assabumrungrat, S., Douglas, P.L., Laosiripojana, N., Suwanwarangkul, R., Charojrochkul, S., Croiset, E., 2009. Performance of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells: Proton and oxygen ion conductors. Chem. Eng. J. 133, 187-194.
- Laosiripojana, N., Assabumrungrat, S., Charojrochkul S., 2007. Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support. Appl. Catal., A 327, 180-188.
- Leone, P., Lanzini, A., Ortigoza-Villalba, G.A., Borchiellini, R., 2012, Operation of a solid oxide fuel cell under direct internal reforming of liquid fuels. Chem. Eng. J. 191, 349-355.
- Ni, M., Leung, D.Y.C. Leung, M.K.H., 2008. Modeling of methane fed solid oxide fuel cells: Comparison between proton conducting electrolyte and oxygen ion conducting electrolyte. J. Power Sources 183, 133-142.
- Patcharavorachot, Y., Brandon, N.P., Paengjuntuek, W., Assabumrungrat, S., Arpornwichanop, A., 2010. Analysis of planar solid oxide fuel cells based on proton-conducting electrolyte. Solid State Ionics 181, 1568-1576.

- Pekridis, G., Kalimeri, K., Kaklidis, N., Athanasiou, C., Marnellos, G., 2007. Electrode polarization measurements in the Fe|SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{2.975}|Au proton conducting solid electrolyte cell. *Solid State Ionics* 178, 649–656.
- Potter, A.R., Baker, R.T., 2006. Impedance studies on Pt|SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O₃|Pt under dried and humidified air, argon and hydrogen. *Solid State Ionics* 177, 1917–1924.
- Santin, M., Traverso, A., Magistri, L., Massardo, A., 2010. Thermoeconomic analysis of SOFC-GT hybrid systems fed by liquid fuels. *Energy* 35, 1077-1083.
- Shiratori, Y., Ijichi, T., Oshima, T., Sasaki, K., 2010 Internal reforming SOFC running on biogas. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 7905-7912.
- Taherparvar, H., Kilner, J.A., Baker, R.T., Sahibzada, M., 2003. Effect of humidification at anode and cathode in proton-conducting SOFCs. *Solid State Ionics* 162– 163, 297–303.
- Vakouftsi, E., Marnellos, G., Athanasiou, C., Coutelieris, F.A., 2011. A detailed model for transport processes in a methane fed planar SOFC. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 224-229.
- Vijay, P., Hosseini, S., Tade, M., A novel concept for improved thermal management of the planar SOFC. *Chem. Eng. Res. Des.*, In Press, Corrected Proof, Available online 15 September 2012, doi:10.1016/j.cherd.2012.09.004,
- Zamfirescu, C., Dincer, I., 2009. Thermodynamic performance analysis and optimization of a SOFC-H₂ system. *Thermochim. Acta*, 32-40

Figure captions

Fig. 1 Schematic diagram of the SOFC-H⁺ with internal autothermal reforming of methane.

Fig. 2. Component profiles along (a) the fuel channel and (b) the air channel, under the standard conditions.

Fig. 3. The effect of operating temperatures, S/C and O/C feed ratios on: (a) power density, (b) cell efficiency, (c) CO content and (d) net heat generation.

Fig. 4. The effect of operating current density and fuel utilization on: (a) power density, (b) cell efficiency, (c) CO content and (d) net heat generation.



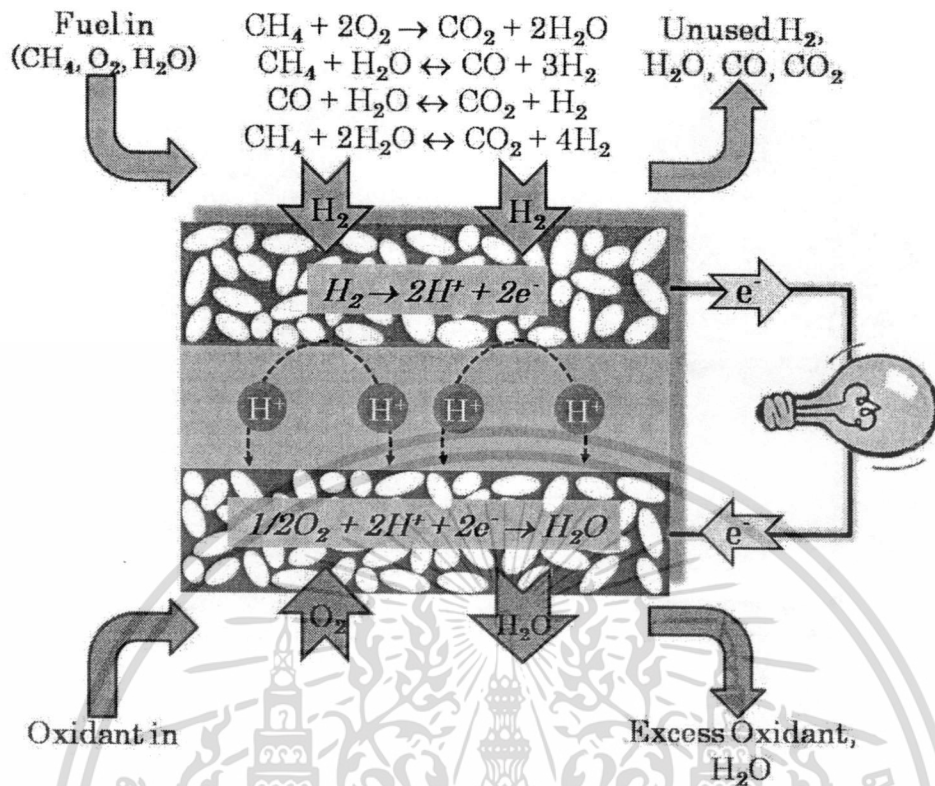


Fig. 2 Schematic diagram of the SOFC-H⁺ with internal autothermal reforming of methane.

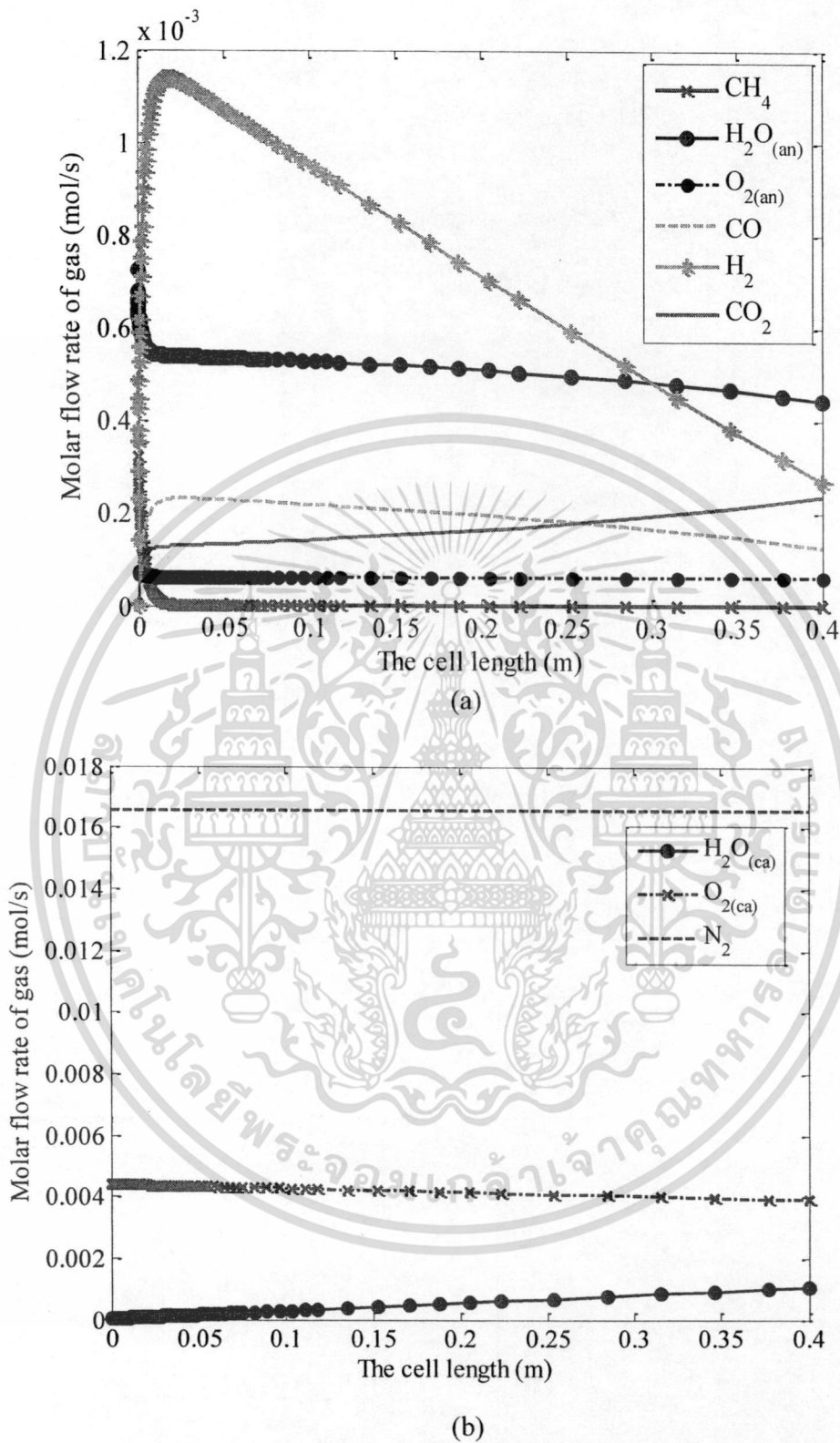
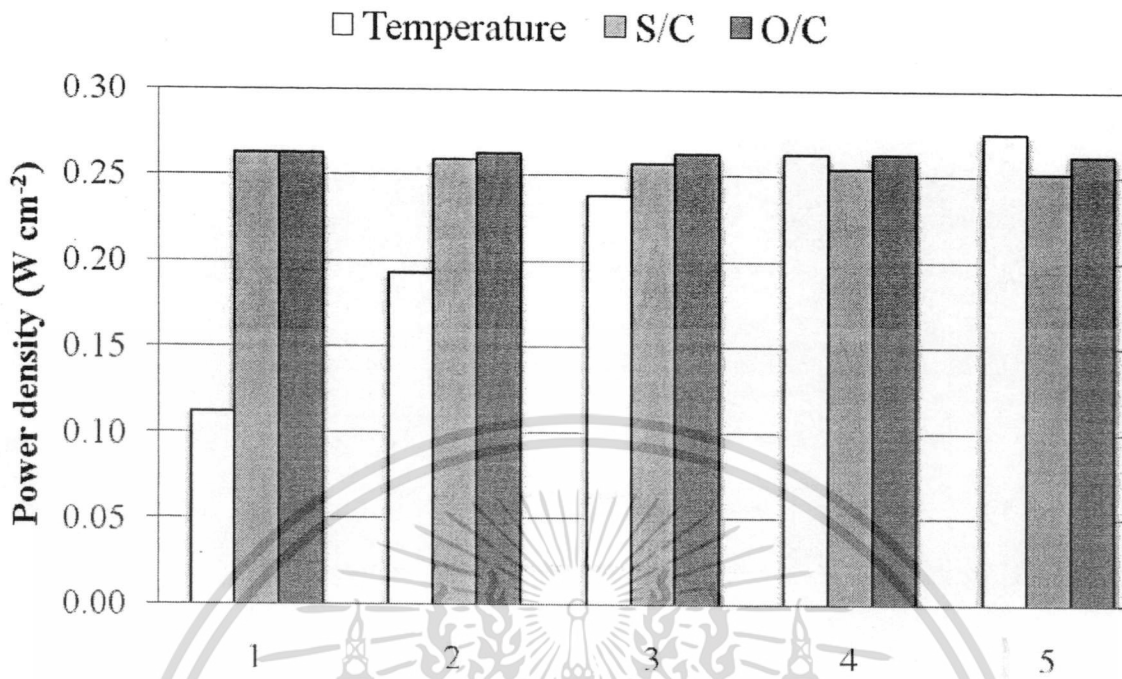
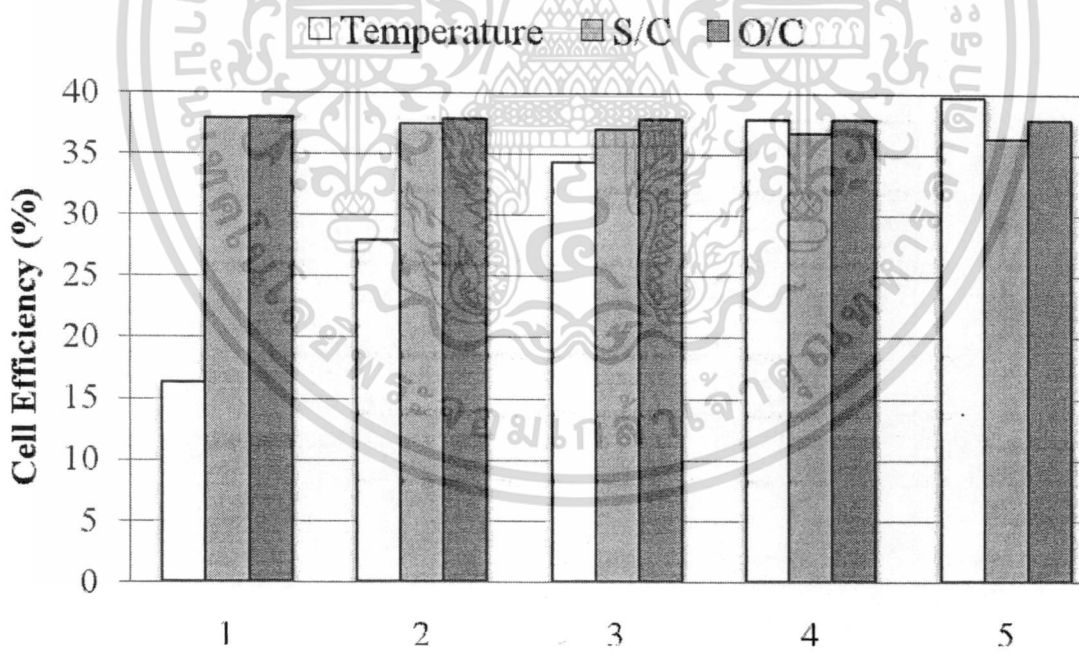


Fig. 2. Component profiles along (a) the fuel channel and (b) the air channel, under the standard conditions.

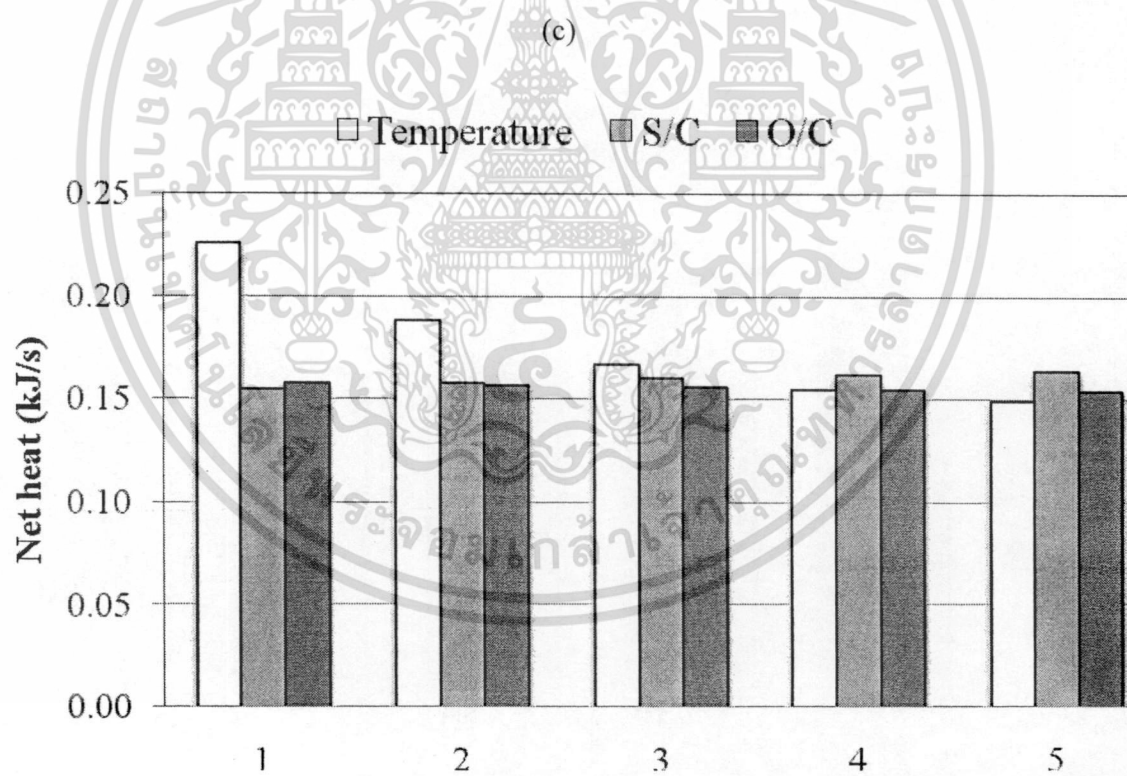
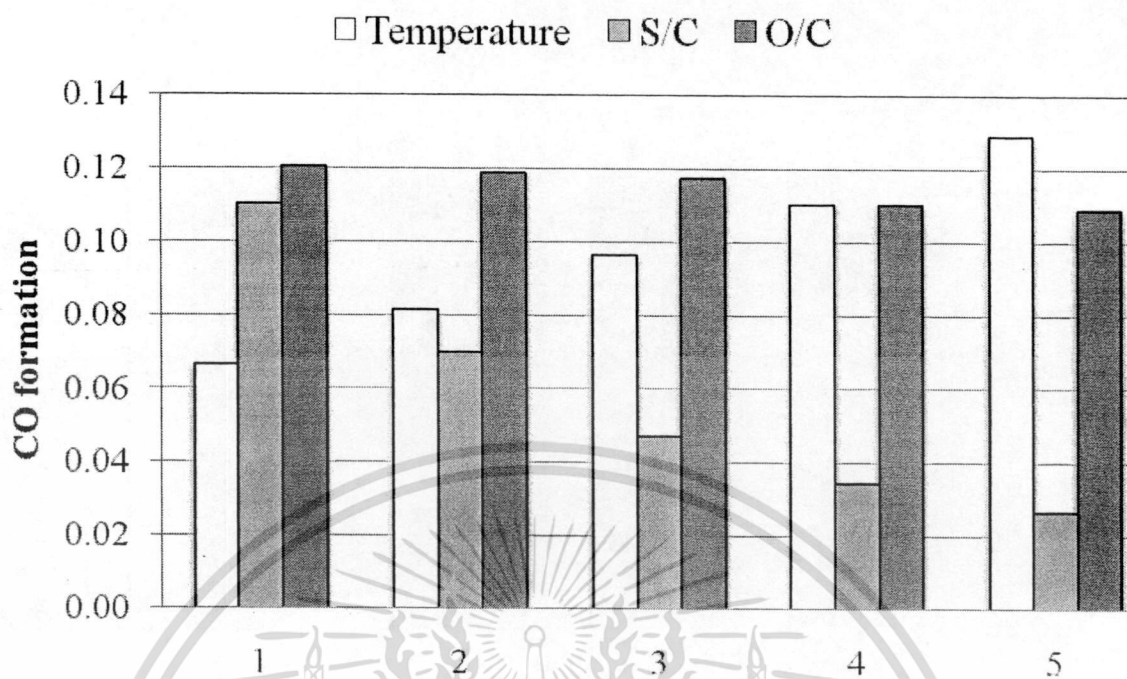


(a)



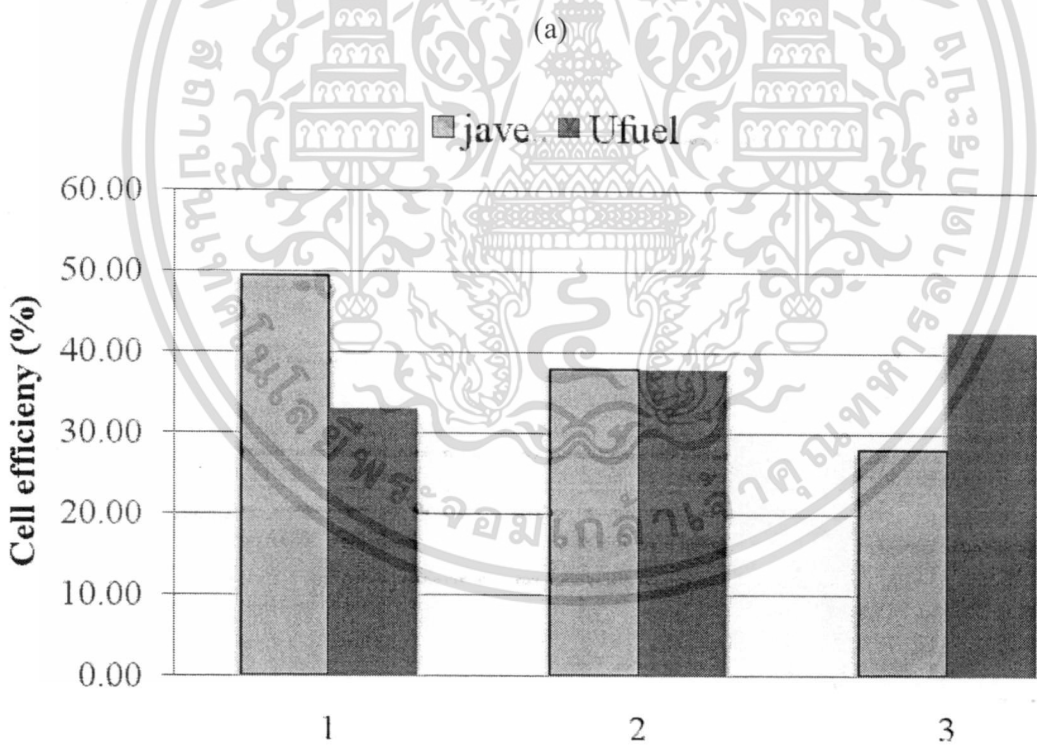
(b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อ 25 ศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(d)

Fig. 3. The effect of operating temperatures, S/C and O/C feed ratios on: (a) power density, (b) cell efficiency, (c) CO content and (d) net heat generation.



(b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อ 27 วิชาการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

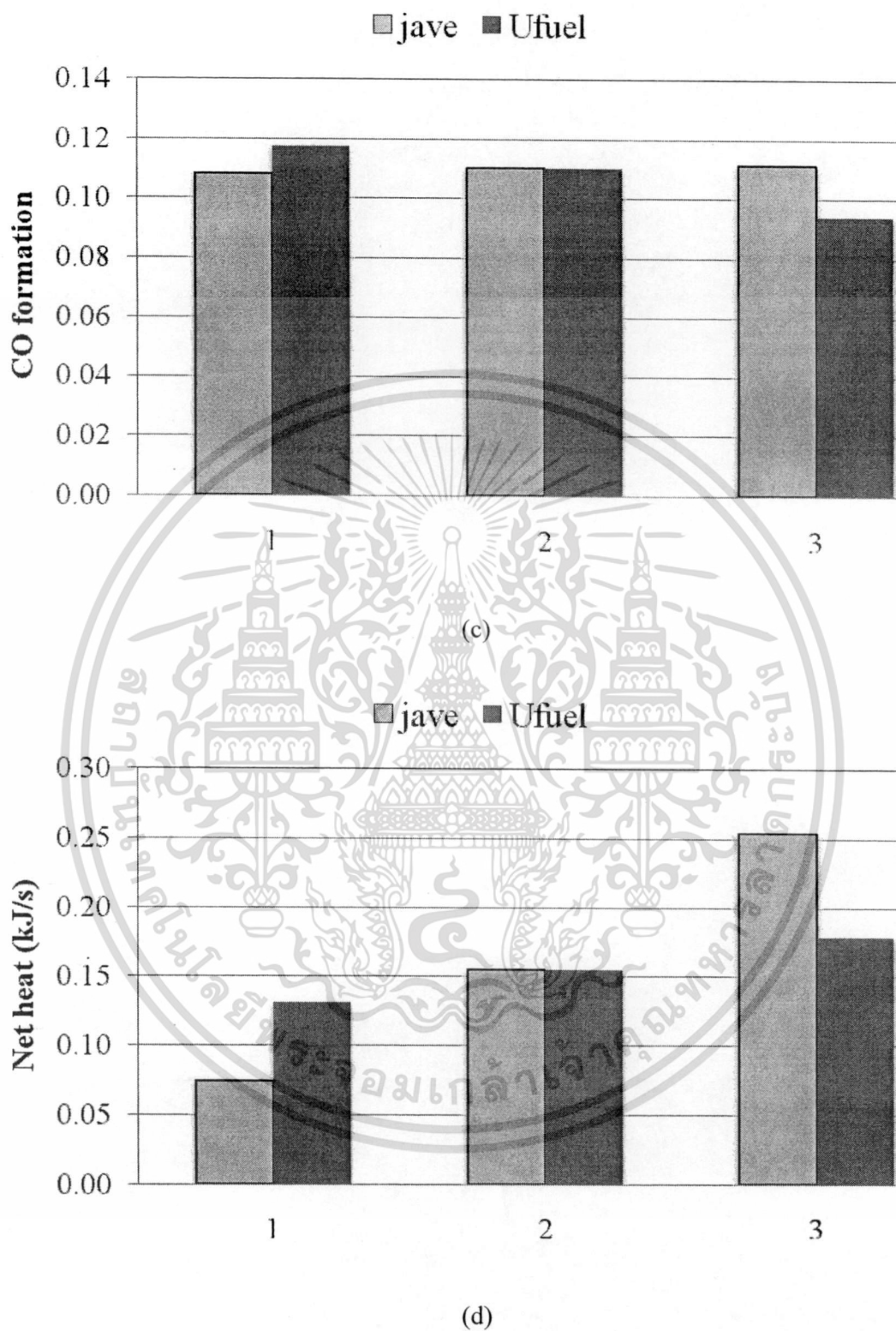


Fig. 4. The effect of operating current density and fuel utilization on: (a) power density, (b) cell efficiency, (c) CO content and (d) net heat generation.

Table 1 Reaction equilibrium constants and Arrhenius kinetic parameters

| Reaction | | k_{oj} (mol/kg _{cat} s) | $E_{a,j}$ (kJ/mol) | K_{oj} | H_j |
|----------|-----------|---|--------------------|-----------------------|-------|
| 1 | $k_{1,a}$ | $8.11 \times 10^5 \text{ bar}^{-2}$ | 86.00 | | |
| | $k_{1,b}$ | $6.82 \times 10^5 \text{ bar}^{-2}$ | 86.00 | | |
| 2 | k_2 | $1.17 \times 10^{15} \text{ bar}^{0.5}$ | 240.10 | 5.75×10^{12} | 11476 |
| 3 | k_3 | $5.43 \times 10^5 \text{ bar}^{-1}$ | 67.13 | 1.26×10^{-2} | -4639 |
| 4 | k_4 | $2.83 \times 10^{14} \text{ bar}^{0.5}$ | 243.90 | 7.24×10^{10} | 21646 |

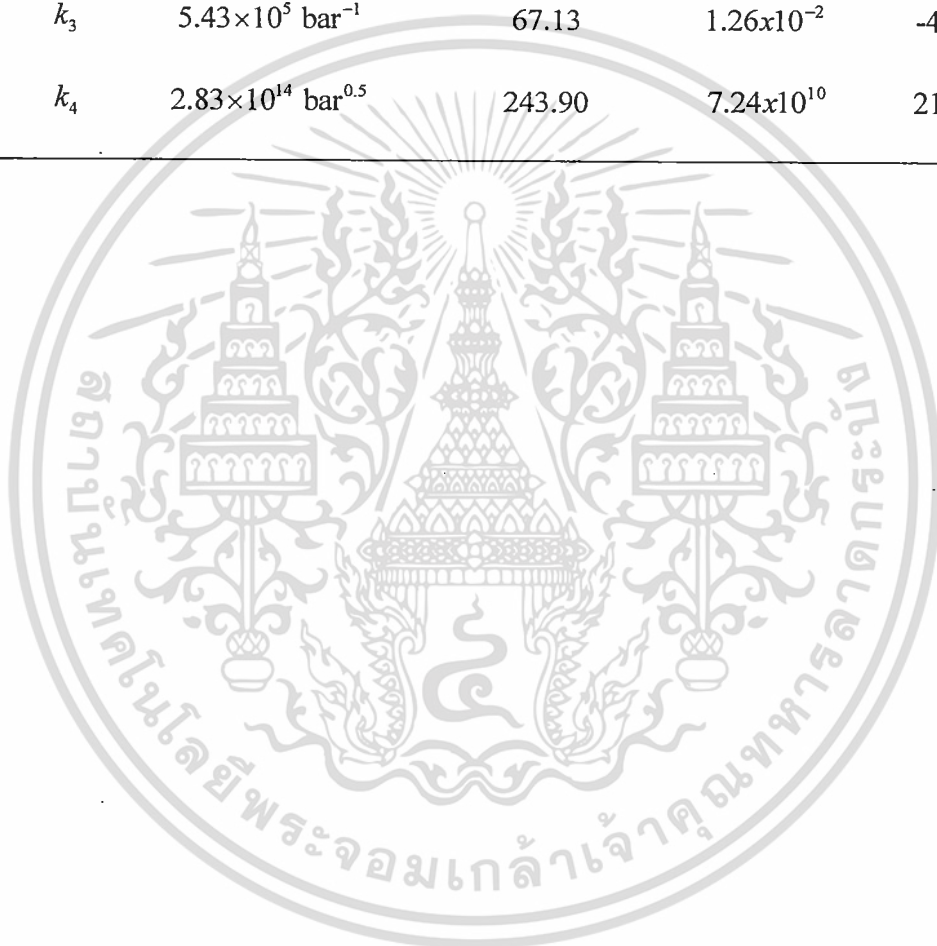


Table 2 Van't Hoff parameters for species adsorption

| Component | K_{oi} | $\Delta H_{ads,i}$ (J/mol) |
|------------------------------|--|----------------------------|
| CH ₄ (combustion) | $1.26 \times 10^{-1} \text{ bar}^{-1}$ | -27.23 |
| O ₂ (combustion) | $7.87 \times 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$ | -92.80 |
| CH ₄ | $6.65 \times 10^{-4} \text{ bar}^{-1}$ | -38.28 |
| CO | $8.23 \times 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ | -70.65 |
| H ₂ | $6.12 \times 10^{-9} \text{ bar}^{-1}$ | -82.90 |
| H ₂ O | 1.77×10^5 | 88.68 |

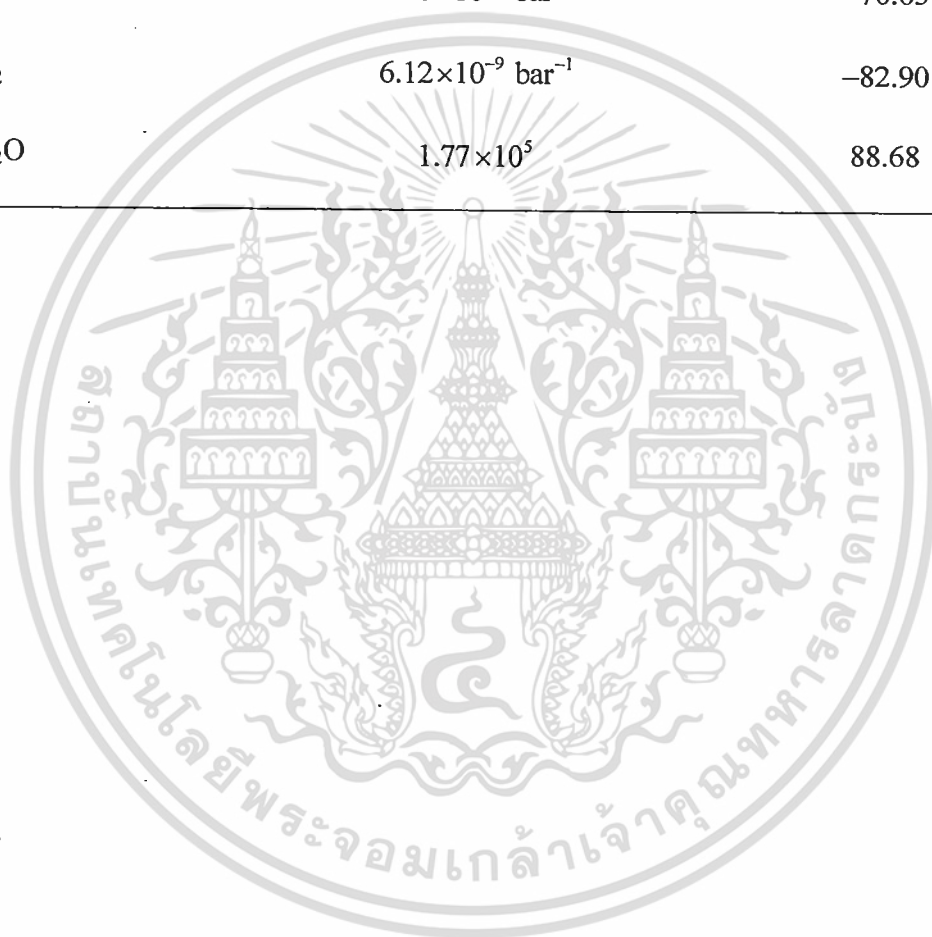


Table 3 Electrochemical model of SOFC-H⁺Open-circuit voltage (E^{OCV}):

$$E^{\text{OCV}} = E^0 + \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{an})} P_{\text{O}_2(\text{ca})}^{0.5}}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}} \right) \quad (13)$$

Operating voltage (V):

$$V = E^{\text{OCV}} - \eta_{\text{act,an}} - \eta_{\text{conc,an}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{act,ca}} - \eta_{\text{conc,ca}} \quad (14)$$

Ohmic loss (η_{ohm}):

$$\eta_{\text{ohm}} = jR_{\text{ohm}} \text{ where } R_{\text{ohm}} = \tau_{\text{ele}} / \sigma_{\text{ele}} \quad (15)$$

Activation overpotential (η_{act}):

$$j = j_{0,\text{electrode}} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{\mathcal{R}T} \eta_{\text{act,electrode}} \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) n F}{\mathcal{R}T} \eta_{\text{act,electrode}} \right) \right] \quad (16)$$

Concentration overpotential (η_{conc}):

$$\eta_{\text{conc,an}} = \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(\text{an})}}{P_{\text{H}_2(\text{an})}^1} \right) \quad (17)$$

$$\eta_{\text{conc,ca}} = \frac{\mathcal{R}T}{2F} \ln \left(\left(\frac{P_{\text{O}_2(\text{ca})}}{P_{\text{O}_2(\text{ca})}^1} \right)^{0.5} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}^1}{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}} \right) \quad (18)$$

where $P_{\text{H}_2(\text{an})}^1 = P - (P - P_{\text{H}_2(\text{an})}) \exp \left(\frac{\mathcal{R}T \tau_{\text{an}}}{2FD_{\text{an,eff}} P} j \right)$ (19)

$$P_{\text{O}_2(\text{ca})}^1 = P_{\text{O}_2(\text{ca})} - \frac{\mathcal{R}T \tau_{\text{ca}}}{2FD_{\text{ca,eff}}} j \quad (20)$$

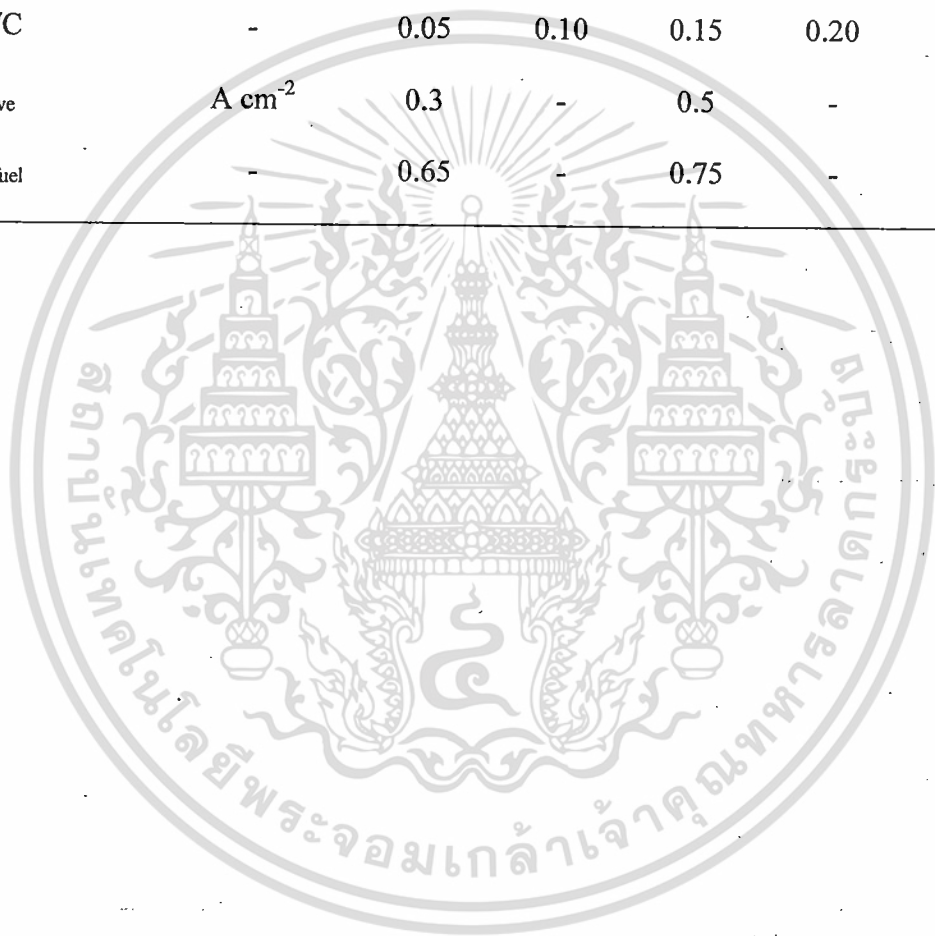
$$P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})}^1 = P_{\text{H}_2\text{O}(\text{ca})} + \frac{\mathcal{R}T \tau_{\text{ca}}}{4FD_{\text{ca,eff}}} j \quad (22)$$

Table 4 Input model parameters used for simulation of SOFC-H⁺

| <i>Operating conditions</i> | |
|---|--|
| Operating temperature, T | 750°C |
| Operating pressure | 1.0 bar |
| Air feed | 0.1% H ₂ O, 20% O ₂ , 79% N ₂ |
| Fuel composition | S/C = 2, O/C = 0.2 |
| Average current density | 5000 A m ⁻² |
| Fuel utilization | 0.75 |
| Air ratio | 8.5 |
| <i>Dimensions of fuel cell elements</i> | |
| Cell length, L | 0.4 m |
| Cell width, W | 0.1 m |
| Fuel channel height, h_f | 1 mm |
| Air channel height, h_a | 1 mm |
| Anode thickness, τ_{an} | 500 μ m |
| Cathode thickness, τ_{ca} | 50 μ m |
| Electrolyte thickness, τ_{ele} | 20 μ m |
| <i>Material properties</i> | |
| Electrolyte protonic conductivity, σ_{ele} | $225.92 \exp(-6.3 \times 10^3/T) \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ |
| Electrode exchange current density, $j_{0,electrode}$ | 800 A m ⁻² |
| Catalyst density, ρ_{cat} | 1870 kg/m ³ |

Table 5 The range of operating conditions considered in the performance analysis of SOFC-
H⁺

| Parameter | Unit | Level | | | | |
|------------|--------------------|-------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| T | °C | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 |
| S/C | - | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| O/C | - | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.20 | 0.25 |
| j_{ave} | A cm ⁻² | 0.3 | - | 0.5 | - | 0.7 |
| U_{fuel} | - | 0.65 | - | 0.75 | - | 0.85 |



- 13) Authayanun, S., Pothong, W., Saebea, D., **Patcharavorachot, Y.**, and Arpornwichanop, A., Modeling of an Industrial Fixed Bed Reactor Based on Lump Kinetic Models for Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 (2008) : 771-778.
- 14) Arpornwichanop, A., Kittisupakorn, P., **Patcharavorachot, Y.**, and Mujtaba, I. M., Model Predictive Control of an Industrial Pyrolysis Gasoline Hydrogenation Reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 (2008) : 175-181.
- 15) **Patcharavorachot, Y.**, Arpornwichanop, A., and Chuachuensuk, A., Electrochemical Study of a Planar Solid Oxide Fuel Cell: Role of Support Structures. *Journal of Power Source* 177 (2008) : 254-261.
- 16) Arpornwichanop, A., Sahapatsombud, U., **Patcharavorachot, Y.**, and Assabumrungrat, S., Hybrid Process of Reactive Distillation and Pervaporation for the Production of Tert-amyl Ethyl Ether. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 16 (2008) : 100-103.

การเสนอผลงานวิชาการ

- 1) **Patcharavorachot, Y.**, and Arpornwichanop, A., Investigation of a proton-conducting SOFC with internal autothermal reforming of methane. the 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE22), Jun 17 – 20, 2012, London.
- 2) Thanomjit, C., **Patcharavorachot, Y.**, and Arpornwichanop, A., Design and Thermal Analysis of a Solid Oxide Fuel Cell System Integrated with Ethanol Steam Reforming. The 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE22), Jun 17 – 20, 2012, London.
- 3) Supawimon, P., **Patcharavorachot, Y.**, Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A., Analysis of Steam Biomass Gasification for Synthesis Gas Production. The 4th KKU International Engineering Conference 2012 (KKU-IENC 2012), May 10-12, 2012, Khon Kaen University, Thailand.
- 4) Saebea, D., Authayanun, A., **Patcharavorachot, Y.**, Paengjuntuek, W., and Arpornwichanop, A., Performance Analysis of SOFC Systems Integrated with Steam Reforming of Different Renewable Fuels. International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPEQ'12), Mar 28 – 30, 2012, Santiago de Compostela (Spain).
- 5) Tippawan, P., **Patcharavorachot, Y.**, Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Thermodynamic Evaluation of Ethanol Steam Reforming via Acetaldehyde as an

- Intermediate. The 21th Thai Institute of Chemical Engineering and Appiled Chemistry International Conference (TICHe 2011), Nov. 10-11, 2011, Hatyai, Songkhla, Thailand.
- 6) Aunsup, P., **Patcharavorachot, Y.**, Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2011). Comparison of Different Hydrogen Production Processes from Biogas: Thermodynamic Analysis. The 21th Thai Institute of Chemical Engineering and Appiled Chemistry International Conference (TICHe 2011), Nov. 10-11, 2011, Hatyai, Songkhla, Thailand.
 - 7) Saebea, D., Arpornwichanop, A., **Patcharavorachot, Y.**, and Assabumrungrat, S., Design of a Solid Oxide Fuel Cell-Gas Turbine Hybrid Power System with Cathode Gas Recycling. 6th Asia Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium (APCRE'11), Sep. 18-21, 2011, Beijing, China.
 - 8) Arpornwichanop, A., Wasuleewan, M., **Patcharavorachot, Y.**, and Assabumrungrat, S., Investigation of a Dual-Bed Autothermal Reforming of Methane for Hydrogen Production. 14th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES11), May 8-11, 2011, Florence, Italy
 - 9) Sangduan, K., **Patcharavorachot, Y.**, Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Analysis of CO₂ absoption for purification of hydrogen in ethanol reforming processes. The 3rd Regional Conference on Chemical Engineering (RCCE), Jan. 20-21, 2011, Metro Manila, Philippines.
 - 10) **Patcharavorachot, Y.**, Brandon, N.P., Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Theoretical Study of a Planar Solid Oxide Fuel Cell Using Proton-Conducting Electrolyte. Commission on Higher Education Congress III: University Staff Development Consortium (CHE-USDC Congress III), Sep. 9-11, 2010, Chonburi, Thailand.
 - 11) **Patcharavorachot, Y.**, Assabumrungrat, S., and Arpornwichanop, A., Study on a Hybrid Solid Oxide Fuel Cell with Different Electrolytes. The 19th Thai Institute of Chemical Engineering and Appiled Chemistry (TICHE 2009), Oct. 26-27, 2009, Kanchanaburi, Thailand.
 - 12) **Patcharavorachot, Y.**, Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. Analysis of a proton-conducting SOFC with direct internal reforming. The 20th International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 2008), Sep. 7-10, 2008, Kyoto, Japan.
 - 13) **Patcharavorachot, Y.**, Saebea, D., Assabumrungrat, S. and Arpornwichanop, A. (2008). Investigation of Electrochemical Behavior of SOFCs with a Proton-Conducting

- Electrolyte. Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering (MCCRE 2008), June 15-19, 2008, Ixtapa-Zihuatanejo, Guerrero, Mexico.
- 14) Arpornwichanop, A., Homhuandee, P., **Patcharavorachot, Y.** (2007). Simulation of a Novel Water Gas Shift Reactor with CO₂-Selective Hollow Fiber Membrane Module. European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), Sep. 16-20, 2007, Copenhagen, Denmark.
- 15) **Patcharavorachot, Y.** and Arpornwichanop, A. (2007). Simulation of a Direct Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell. The 4th International Symposium on Design, Operation and Control of Chemical Processes (PSE ASIA 2007), Aug. 15-18, 2007, Xi'an, China.
- 16) Arpornwichanop, A., Sahapatsombud, U., Assabumrungrat, S. and **Patcharavorachot, Y.** (2007). Hybrid Process of Reactive Distillation and Pervaporation for the Production of tert-Amyl Ethyl Ether (TAE). The 4th International Symposium on Design, Operation and Control of Chemical Processes (PSE ASIA 2007), Aug. 15-18, 2007, Xi'an, China.

