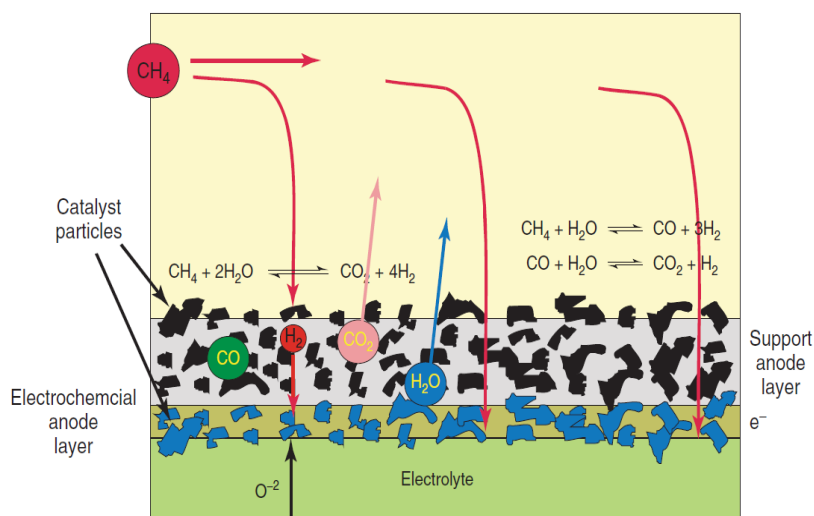




Niroo Research Institute

NRI-ER-695-PNEPN25-00-L

بررسی عددی و تجربی روش‌های جلوگیری و حذف رسوب کربن در پیل سوختی اکسید جامد



مدیر پروژه: مهدی رحیمی تاکامی

مجری پروژه: شهریار بزرگمهری

DOI: 10.30503/nripress.2020.308

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بررسی عددی و تجربی روش‌های جلوگیری
و حذف رسوب کربن در پیل سوختی اکسید جامد

مدیر پروژه:

مهدی رحیمی تاکامی

همکار/همکاران پروژه:

نوید توسلی، شهریار بزرگمهری، علی هاشمی

مجری:

شهریار بزرگمهری

انتشارات پژوهشگاه نیرو

۱۴۰۰

کد گزارش: NRI-ER-695-PNEPN25-00-L

DOI: 10.30503/nripress.2020.308

ایران. وزارت نیرو. پژوهشگاه نیرو. گروه پژوهشی انرژی‌های تجدیدپذیر
بررسی عددی و تجربی روش‌های جلوگیری و حذف رسوب کربن در پیل سوختی اکسید جامد/
مدیر پروژه: مهدی رحیمی تاکامی. کارفرما: پژوهشگاه نیرو؛ ۱۴۰۰.

۲۴۱ ص: مصور، نمودار، جدول

۱. توسلی، نوید، همکار پروژه. ۲. بزرگمهری، شهریار، همکار پروژه و مجری. ۳. هاشمی،
علی، همکار پروژه.



انتشارات پژوهشگاه نیرو

گروه پژوهشی انرژی‌های تجدیدپذیر

کلیه حقوق قانونی این اثر متعلق به پژوهشگاه نیرو است.

نشانی: تهران، شهرک غرب، انتهای بلوار شهید دادمان، پژوهشگاه نیرو، کدپستی: ۱۴۶۸۶۱۳۱۱۳

تلفن: ۸۸۰۷۹۴۰۱-۹

نمابر: ۸۸۰۷۸۲۹۶

وبگاه: www.nri.ac.ir

پست الکترونیک انتشارات: publications@nri.ac.ir

فرم تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب مهدی رحیمی تاکامی متعهد می‌شوم که مطالب مندرج در این گزارش حاصل کار پژوهشی اینجانب و همکاران به شرح زیر است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آن استفاده شده است، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مآخذ ذکر گردیده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به پژوهشگاه نیرو است.

همکاران :

۱. نوید توسلی

۲. شهریار بزرگمهری

۳. علی هاشمی

پیشگفتار

در این پروژه با توجه به اهمیت نشست کربن و تاثیر آن بر عملکرد و طول عمر پیل سوختی اکسید جامد به بررسی روشهای جلوگیری و حذف رسوب کربن با استفاده از شبیه‌سازی عددی و مطالعه تجربی پرداخته شده است. در این راستا از نرم افزار کامسول برای مدل سازی پیل سوختی اکسید جامد استفاده شده است و روش هایی که مورد بررسی قرار گرفته است، شامل افزایش چگالی جریان، افزایش دما، کاهش سرعت جریان ورودی، افزودن بخار آب، هوا و دی اکسید کربن و همچنین استفاده از هیدروژن بوده است. مطالعات تجربی صورت گرفته نیز شامل آزمون عملکرد و تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ می باشد. آزمون عملکرد با هدف صحت‌گذاری مدل عددی مورد استفاده قرار می‌گیرد و از تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی، عملکرد مدل‌های نشست کربن بررسی می‌شود.

گزارش حاضر شامل ۷ فصل می باشد، که در فصل اول مطالعات صورت گرفته در زمینه نشست کربن مورد بررسی قرار می‌گیرد. این فصل شامل فرایند رسوب کربن، مکانیزمهای تخریب، عوامل تاثیرگذار بر نشست کربن، روشهای جلوگیری و حذف رسوب کربن و تاثیر نشست کربن بر عملکرد پیل سوختی می‌باشد. در فصل دوم به فرایندهای پرداخته می شود که گاز متان در پیل سوختی اکسید جامد به عنوان سوخت مصرفی استفاده می‌شود. این فرایندها شامل واکنشهای رفورمینگ و الکتروشیمیایی می‌باشد. در فصل سوم روش هایی که برای بررسی امکان نشست کربن کاربرد دارد، بررسی می شود. این روشها شامل دیاگرام سه تایی فعالیت کربن و استفاده از روابط سینتیکی می‌باشد. در فصل چهارم روش عددی مورد استفاده برای شبیه سازی تشریح می شود. در این فصل معادلات حاکم بر میدان جریان، دما و غلظت در هر دو ناحیه آزاد و متخلخل ارائه می‌شود. فصل ۵ تجهیزات مرتبط با مطالعات تجربی را معرفی می‌کند، که شامل تجهیزات مرتبط با آزمون منحنی جریان-ولتاژ و تصویر برداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌باشد. در فصل ششم نتایج به دست آمده از مطالعات عددی و تجربی ارائه می‌شود و در نهایت در فصل هفتم از فعالیت‌های صورت گرفته نتیجه گیری می شود و مطالعات انجام شده جمع‌بندی می‌شود.

¹ Scanning Electron Microscope

فهرست مطالب

فصل ۱: مروری بر منابع	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- فرایند رسوب کربن	۳
۱-۳- مکانیزمهای تخریب	۴
۱-۴- عوامل تاثیرگذار بر تشکیل کربن	۶
۱-۵- جلوگیری از نشست کربن	۱۱
۱-۵-۱- تغییر شرایط عملکردی	۱۱
۱-۵-۲- تغییرات کاتالیستی	۱۲
۱-۶- روشهای حذف کربن رسوب کرده	۱۴
۱-۷- تاثیر نشست کربن بر عملکرد پیل سوختی اکسید جامد	۲۱
فصل ۲: فرایندها و سینتیکهای مرتبط	۲۳
۲-۱- مقدمه	۲۴
۲-۲- رفرمینگ متان با بخار آب (SMR)	۲۵
۲-۲-۲- سینتیک واکنش رفرمینگ بخار در آند پیل‌های سوختی اکسید جامد [۲]	۲۶
۲-۲-۳- سینتیک کلی لانگمویر-هینشلوود	۲۷
۲-۲-۴- سینتیک مرتبه اول برای متان	۲۸
۲-۲-۵- قانون توان	۲۹
۲-۳- اکسیداسیون	۳۵
۲-۴- ترمودینامیک اکسیداسیون جزئی متان	۳۵
۲-۴-۲- انتقال حرارت و جرم	۳۷
۲-۴-۳- مکانیزم واکنش اکسیداسیون جزئی	۳۹
۲-۴-۴- کاتالیست‌های مورد استفاده در رفرمینگ با اکسیداسیون جزئی متان	۴۰
۲-۴-۵- سینتیک واکنش CPOM	۴۲
فصل ۳: مدل‌های بررسی نشست کربن	۴۵
۳-۱- مقدمه	۴۶
۳-۲- دیاگرام سه تایی کربن، هیدروژن و اکسیژن	۴۶
۳-۳- فعالیت کربن	۴۹
۳-۴- استفاده از روابط سینتیکی نشست کربن	۵۰
فصل ۴: معرفی روش‌های عددی	۵۲
۴-۱- مقدمه	۵۳
۴-۲- بقای جرم	۵۳
۴-۲-۱- منابع جرمی	۵۴

۵۶	۴-۳- مومنتوم خطی.....
۵۶	۴-۳-۱- معادلات برینکمن.....
۵۷	۴-۳-۲- معادلات ناویر استوکس.....
۵۸	۴-۳-۳- نیروی حجمی.....
۵۸	۴-۳-۴- شرایط مرزی برای میدان جریان و غلظت.....
۶۳	۴-۴- بقای انرژی.....
۶۴	۴-۴-۱- انتقال حرارت در الکترولیت.....
۶۵	۴-۴-۲- انتقال حرارت در الکتروود های متخلخل.....
۶۶	۴-۴-۳- انتقال حرارت در کانال ها.....
۶۶	۴-۴-۴- منابع حرارتی در پیل سوختی اکسید جامد.....
۶۷	۴-۴-۵- شرایط مرزی کاربردی برای معادلات انتقال حرارت در پیل های سوختی اکسید جامد.....

فصل ۵: معرفی مطالعه تجربی و تجهیزات مرتبط

۷۳	۵-۱- مقدمه.....
۷۳	۵-۲- پایلوت آزمایشگاهی.....
۷۳	۵-۲-۱- کوره آزمایشگاهی.....
۷۴	۵-۲-۲- تنظیم کننده دبی.....
۷۵	۵-۲-۳- دستگاه اندازه گیری جریان و ولتاژ.....
۷۶	۵-۲-۴- پیل سوختی اکسید جامد.....
۷۶	۵-۲-۵- فرایند انجام آزمون.....
۷۸	۵-۳- کلیات، مبانی و آماده سازی نمونه در آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
۸۲	۵-۳-۱- آماده سازی نمونه.....
۸۶	۵-۳-۲- پوشش دهی نمونه ها.....
۸۸	۵-۳-۳- مراکز ارائه خدمات SEM در ایران.....

فصل ۶: نتایج

۹۲	۶-۱- مقدمه.....
۹۳	۶-۲- صحنه گذاری.....
۹۵	۶-۳- بررسی تاثیر چگالی جریان.....
۱۱۰	۶-۴- بررسی تاثیر دما.....
۱۲۵	۶-۵- بررسی تاثیر سرعت جریان ورودی.....
۱۴۰	۶-۶- بررسی تاثیر افزودن بخار آب.....
۱۵۴	۶-۷- بررسی تاثیر افزودن هوا.....
۱۶۸	۶-۸- بررسی تاثیر افزودن دی اکسید کربن.....
۱۸۲	۶-۹- بررسی تاثیر افزودن هیدروژن.....
۱۹۱	۶-۱۰- نتایج تجربی.....

۲۰۰

فصل ۷: جمع‌بندی و پیشنهادات

۲۰۳

مراجع

فهرست شکلها

- شکل (۱-۱) تاثیر ناشی از استفاده از دو سوخت هیدروژن و متان بر کاتالیست نیکل [۱]..... ۲
- شکل (۲-۱) لگاریتم ثابتهای تعادل برای سه واکنش تولید کربن..... ۴
- شکل (۳-۱) پوشش بخشی از سطح کاتالیست توسط کربن رسوب کرده [۷]..... ۴
- شکل (۴-۱) کپسوله شدن کاتالیست توسط کربن رسوب کرده [۸]..... ۵
- شکل (۵-۱) انسداد مسیرهای عبور واکنش دهنده ها توسط کربن رسوب کرده [۹]..... ۵
- شکل (۶-۱) جدا شدن ذرات کاتالیست به دلیل رشد رشته های کربن رسوب کرده [۱۰]..... ۵
- شکل (۷-۱) تاثیر نشست کربن ناشی از متان مرطوب بعد از ۴ ساعت کارکرد در دماهای مختلف بر روی آند [۲۰]..... ۶
- شکل (۸-۱) تاثیر رسوب کربن بر روی طیف امپدانس..... ۷
- شکل (۹-۱) طیف امپدانس در سه حالت مختلف..... ۷
- شکل (۱۰-۱) تصاویر آند برای ۴ حالت عملکرد مختلف..... ۸
- شکل (۱۱-۱) تاثیر دما بر نرخ نشست کربن..... ۹
- شکل (۱۲-۱) تاثیر چگالی جریان بر نرخ نشست کربن..... ۹
- شکل (۱۳-۱) تصاویر SEM مربوط به پیل سوختی با ضریب سوخت مصرفی ۲۰ درصد..... ۱۰
- شکل (۱۴-۱) تصاویر SEM مربوط به پیل سوختی با ضریب سوخت مصرفی ۵۰ درصد..... ۱۰
- شکل (۱۵-۱) مسیر ترمودینامیکی برای تفکیک متان (CH_4) در سطوح مسطح و پله ای برای نیکل..... ۱۳
- شکل (۱۶-۱) تاثیر سه واکنش دهنده هیدروژن، دیاکسید کربن و آب بر نرخ گاز شدن کربن رسوب کرده..... ۱۵
- شکل (۱۷-۱) تاثیر آب، دیاکسید کربن و اکسیژن بر روی تغییرات شدت طیف رامان با هدف بررسی نرخ حذف کربن نشست کرده..... ۱۶
- شکل (۱۸-۱) تغییرات طیف رامان اکسید نیکل پس از قرار گرفتن آند در معرض آب، دیاکسید کربن و اکسیژن..... ۱۶
- شکل (۱۹-۱) تصاویر SEM مربوط به نشست کربن (a) بعد از نشست کربن و رسیدن نسبت کربن به نیکل به عدد ۲۰۰ (b) بعد از حذف کربن و رسیدن نسبت کربن به نیکل به مقدار ۱۵۰ (c) بعد از حذف کربن و رسیدن نسبت کربن به نیکل به مقدار ۱۰۰..... ۱۷
- شکل (۲۰-۱) طیف امپدانس برای سه حالت قبل از نشست کربن، بعد از نشست کربن و بعد از بازیابی [۶۴]..... ۱۸
- شکل (۲۱-۱) مورفولوژی پیل سوختی در دو حالت بازیابی شده و بدون نشست کربن [۶۴]..... ۱۸
- شکل (۲۲-۱) طیف امپدانس برای سه حالت (خط آبی قبل از نشست کربن-خط طوسی بعد از نشست کربن-خط قرمز پس از اکسید شدن نیکل) [۶۵]..... ۱۹
- شکل (۲۳-۱) تصاویر بدست آمده مربوط به کاتالیست نیکل در دو حالت اکسید شده و بدون اکسید [۶۵]..... ۲۰
- شکل (۲۴-۱) عدم بازیابی عملکرد پیل سوختی پس از کار در چگالی جریان ۳۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع به مدت ۳۰۰ دقیقه..... ۲۲
- شکل (۱-۲) تعادل ترمودینامیکی تبدیل متان بر حسب دما در فشارهای ۱-۲ bar و نسبت $CH_4/O_2 = ۰/۵$ و هوا به عنوان اکسید کننده طی رفرمینگ CPOM [۹۵]..... ۳۷
- شکل (۲-۲) تصاویر حرارتی مادون قرمز از بستر کاتالیست طی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در ۱۱۲۳ K، $2/5 \text{ mol/g.h}$ ، $۰/۰۴ \text{ g}$ کاتالیست، $۱۰/۲۰/۷۰ =$ $CH_4/O_2/Ar$ و فشار ۰.۱ bar. پروفایل دمایی بستر کاتالیست برای (a) $۰/۳$ درصد وزنی Ru/Al_2O_3 و (b) $۰/۶$ درصد وزنی Pt/Al_2O_3 [۹۵]..... ۳۸

- شکل (۳-۲) عدد لوئیس برای مخلوط‌های دوتایی مختلف بر حسب دما طی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان [۹۵]..... ۳۹
- شکل (۱-۳) نمودار فاز برای کربن. D، الماس؛ G، گرافیت؛ CNT، نانولوله‌های کربنی؛ L، مایع کربن؛ V، بخارات کربن؛ TGLV، نقطه سه گانه گاز جامد؛ TGD، نقطه سه گانه گرافیت-الماس-مایع؛ CR، نقطه بحرانی [۱۱۵]..... ۴۶
- شکل (۲-۳) دیاگرام سه تایی کربن، هیدروژن و اکسیژن [۱۱۶]..... ۴۸
- شکل (۳-۳) دیاگرام سه تایی کربن، هیدروژن و اکسیژن در فشار ۱ بار [۱۱۵]..... ۴۸
- شکل (۴-۳) دیاگرام سه تایی کربن، هیدروژن و اکسیژن در فشار ۱۰ بار [۱۱۵]..... ۴۹
- شکل (۱-۴) میدان جریان در یک پیل سوختی اکسید جامد..... ۵۳
- شکل (۲-۴) شماتیک شرایط مرزی ورودی در پیل سوختی اکسید جامد..... ۵۹
- شکل (۳-۴) شماتیک شرایط مرزی خروجی از کانالها..... ۶۰
- شکل (۴-۴) شماتیک دامنه ساختگی اضافه شده جهت استفاده جریان آرام در خروجی کانال..... ۶۱
- شکل (۵-۴) شماتیک شرط مرزی دیوار در یک مدل ۲ بعدی..... ۶۲
- شکل (۶-۴) شماتیک شرط مرزی تقارن محوری در پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای..... ۶۳
- شکل (۷-۴) شرط مرزی دما ثابت برای سوخت ورودی به پیل سوختی اکسید جامد..... ۶۸
- شکل (۸-۴) شماتیک شرط مرزی عایق..... ۶۸
- شکل (۹-۴) شماتیک شرط مرزی شار حرارتی مشخص..... ۶۹
- شکل (۱۰-۴) شماتیک شرط مرزی پیوستگی..... ۷۰
- شکل (۱۱-۴) شماتیک شرط مرزی خروجی..... ۷۱
- شکل (۱-۵) طرح شماتیک پابلوت آزمایشگاهی پژوهشگاه نیرو [۱۳۶]..... ۷۴
- شکل (۲-۵) کوره و تجهیز آزمایشگاهی آزمایش پیل‌های سوختی اکسید جامد تک سل..... ۷۴
- شکل (۳-۵) تنظیم کننده دبی سوخت و هوا..... ۷۵
- شکل (۴-۵) دستگاه پتانسیواستات- گالوانواستات..... ۷۵
- شکل (۵-۵) نمونه ای از سل‌های مورد استفاده در مطالعات آزمایشگاهی..... ۷۶
- شکل (۶-۵) فلوجارت فرایند انجام آزمون..... ۷۶
- شکل (۷-۵) طرحی گرافیکی از یک سیستم آزمون کامل برای پیل سوختی اکسید جامد [۱۳۸]..... ۷۸
- شکل (۸-۵) نمای ظاهری و ساختار میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۷۹
- شکل (۹-۵) حجم برهم‌کنش پرتوی الکترونی اولیه با نمونه در SEM..... ۸۱
- شکل (۱۰-۵) شماتیکی از مفهوم و چگونگی ایجاد الکترون‌های بازگشتی، ثانویه و انرژی پائین و نیز پرتوی ایکس مشخصه در میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) [۱۴۰]..... ۸۲
- شکل (۱۱-۵) تصاویر SEM از پدیده شارژ الکترون‌ها بر روی سطح یک قطعه کوارتزی بدون پوشش و اثر افزایش انرژی پرتوی الکترونی اولیه بر تشدید آن [۱۴۳]..... ۸۷

- شکل (۱۲-۵) تصاویری از دو دستگاه (a) کندوپاش [۱۴۶] و (b) پوشش دهی تبخیری در خلأ بالا مورد استفاده در پوشش دهی نمونه‌ها برای آنالیز با SEM [۱۴۵]
- شکل (۱۳-۵) تصاویر SEM از رسوب کربن در آند SOFC [۵۴]
- شکل (۱۴-۵) تصاویر SEM از رسوب کربن در آند SOFC به همراه داده‌های آنالیز عنصری EDXS [۶۴]
- شکل (۱-۶) هندسه مسئله مورد مطالعه
- شکل (۲-۶) مقایسه منحنی ولتاژ-جریان حاصل از مطالعات تجربی و عددی
- شکل (۳-۶) تغییرات توزیع دما برای سه شبکه‌بندی مختلف
- شکل (۴-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۵-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۶-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۷-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۸-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۹-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۱۰-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۱۱-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۱۲-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۱۳-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۱۴-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۱۵-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۱۶-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۱۷-۶) تاثیر چگالی جریان بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی
- شکل (۱۸-۶) تاثیر چگالی جریان بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی
- شکل (۱۹-۶) تاثیر چگالی جریان بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی
- شکل (۲۰-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی ضریب اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۲۱-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی ضریب اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۲۲-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی ضریب اکتیویته کربن در فرایند عکس سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۲۳-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی ضریب کلی اکتیویته کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۲۴-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی لگاریتم طبیعی ضریب کلی اکتیویته کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۲۵-۶) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۲۶-۶) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد
- شکل (۲۷-۶) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد

- شکل (۶-۲۸) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۱۵
- شکل (۶-۲۹) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۱۶
- شکل (۶-۳۰) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۱۶
- شکل (۶-۳۱) تاثیر دمای کاری بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۱۷
- شکل (۶-۳۲) تاثیر دمای کاری بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۱۷
- شکل (۶-۳۳) تاثیر دمای کاری بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۱۸
- شکل (۶-۳۴) تاثیر دمای کاری بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۱۸
- شکل (۶-۳۵) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۱۹
- شکل (۶-۳۶) تاثیر دمای کاری بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۱۹
- شکل (۶-۳۷) تاثیر دمای کاری بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۲۰
- شکل (۶-۳۸) تاثیر دمای کاری بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی..... ۱۲۰
- شکل (۶-۳۹) تاثیر دمای کاری بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۲۱
- شکل (۶-۴۰) تاثیر دمای کاری بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۲۲
- شکل (۶-۴۱) تاثیر دمای کاری بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۲۲
- شکل (۶-۴۲) تاثیر دمای کاری بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۲۳
- شکل (۶-۴۳) تاثیر دمای کاری بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۲۳
- شکل (۶-۴۴) تاثیر دمای کاری بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۲۴
- شکل (۶-۴۵) تاثیر دمای کاری بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۲۴
- شکل (۶-۴۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۲۸
- شکل (۶-۴۷) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۲۹
- شکل (۶-۴۸) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۲۹
- شکل (۶-۴۹) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۰
- شکل (۶-۵۰) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۰
- شکل (۶-۵۱) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۱
- شکل (۶-۵۲) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۱
- شکل (۶-۵۳) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۲
- شکل (۶-۵۴) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۲
- شکل (۶-۵۵) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۳
- شکل (۶-۵۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۳
- شکل (۶-۵۷) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۴

- شکل (۵۸-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۴
- شکل (۵۹-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی..... ۱۳۵
- شکل (۶۰-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۳۶
- شکل (۶۱-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۳۷
- شکل (۶۲-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۷
- شکل (۶۳-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۸
- شکل (۶۴-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۸
- شکل (۶۵-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۹
- شکل (۶۶-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۳۹
- شکل (۶۷-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۲
- شکل (۶۸-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۳
- شکل (۶۹-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۳
- شکل (۷۰-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۴
- شکل (۷۱-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۴
- شکل (۷۲-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۵
- شکل (۷۳-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۵
- شکل (۷۴-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۶
- شکل (۷۵-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۶
- شکل (۷۶-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۷
- شکل (۷۷-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۷
- شکل (۷۸-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۸
- شکل (۷۹-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۴۸
- شکل (۸۰-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی..... ۱۴۹
- شکل (۸۱-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۵۰
- شکل (۸۲-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۵۱
- شکل (۸۳-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۵۱
- شکل (۸۴-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۵۲
- شکل (۸۵-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۵۲
- شکل (۸۶-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۵۳
- شکل (۸۷-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۵۳

- شکل (۸۸-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۵۷
- شکل (۸۹-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۵۷
- شکل (۹۰-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۵۸
- شکل (۹۱-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۵۸
- شکل (۹۲-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۵۹
- شکل (۹۳-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۵۹
- شکل (۹۴-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۰
- شکل (۹۵-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۰
- شکل (۹۶-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۱
- شکل (۹۷-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۱
- شکل (۹۸-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۲
- شکل (۹۹-۶) تاثیر افزودن هوا آب بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۲
- شکل (۱۰۰-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۳
- شکل (۱۰۱-۶) تاثیر افزودن هوا بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی..... ۱۶۳
- شکل (۱۰۲-۶) تاثیر افزودن هوا بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۶۴
- شکل (۱۰۳-۶) تاثیر افزودن هوا بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۶۵
- شکل (۱۰۴-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۵
- شکل (۱۰۵-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودارد در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۶
- شکل (۱۰۶-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۶
- شکل (۱۰۷-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۷
- شکل (۱۰۸-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۶۷
- شکل (۱۰۹-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۱
- شکل (۱۱۰-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۱
- شکل (۱۱۱-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۲
- شکل (۱۱۲-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۲
- شکل (۱۱۳-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۳
- شکل (۱۱۴-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۳
- شکل (۱۱۵-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۴
- شکل (۱۱۶-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۴
- شکل (۱۱۷-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۵

- شکل (۱۱۸-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۵
- شکل (۱۱۹-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۶
- شکل (۱۲۰-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۶
- شکل (۱۲۱-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۷
- شکل (۱۲۲-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی..... ۱۷۷
- شکل (۱۲۳-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۷۸
- شکل (۱۲۴-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۷۹
- شکل (۱۲۵-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۷۹
- شکل (۱۲۶-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۰
- شکل (۱۲۷-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۰
- شکل (۱۲۸-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۱
- شکل (۱۲۹-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۱
- شکل (۱۳۰-۶) تاثیر هیدروژن بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۳
- شکل (۱۳۱-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۴
- شکل (۱۳۲-۶) تاثیر هیدروژن بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۴
- شکل (۱۳۳-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۵
- شکل (۱۳۴-۶) تاثیر هیدروژن بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۵
- شکل (۱۳۵-۶) تاثیر هیدروژن بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۶
- شکل (۱۳۶-۶) تاثیر افزودن هیدروژن بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی..... ۱۸۶
- شکل (۱۳۷-۶) تاثیر افزودن هیدروژن بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۸۷
- شکل (۱۳۸-۶) تاثیر افزودن هیدروژن بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی..... ۱۸۸
- شکل (۱۳۹-۶) تاثیر هیدروژن بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۸
- شکل (۱۴۰-۶) تاثیر هیدروژن بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۹
- شکل (۱۴۱-۶) تاثیر هیدروژن بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۸۹
- شکل (۱۴۲-۶) تاثیر هیدروژن بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۹۰
- شکل (۱۴۳-۶) تاثیر هیدروژن بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۹۰
- شکل (۱۴۴-۶) منحنی جریان ولتاژ برای متان خالص..... ۱۹۱
- شکل (۱۴۵-۶) منحنی جریان ولتاژ برای متان به همراه هوا..... ۱۹۲
- شکل (۱۴۶-۶) تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در مرکز ناحیه اول برای پیل سوختی با سوخت متان..... ۱۹۳
- شکل (۱۴۷-۶) تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در مرکز ناحیه دوم برای پیل سوختی با سوخت متان..... ۱۹۳

- شکل (۱۴۸-۶) تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در مرکز ناحیه سوم برای پیل سوختی با سوخت متان..... ۱۹۴
- شکل (۱۴۹-۶) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از ناحیه اول برای پیل سوختی با سوخت متان..... ۱۹۴
- شکل (۱۵۰-۶) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از ناحیه دوم برای پیل سوختی با سوخت متان..... ۱۹۵
- شکل (۱۵۱-۶) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از ناحیه سوم برای پیل سوختی با سوخت متان..... ۱۹۵
- شکل (۱۵۲-۶) نقشه عنصری نیکل از مرکز پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۹۶
- شکل (۱۵۳-۶) نقشه عنصری YSZ از مرکز پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۹۶
- شکل (۱۵۴-۶) نقشه عنصری کربن از مرکز پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۹۷
- شکل (۱۵۵-۶) نقشه عنصری همپوشانی نیکل و کربن از مرکز پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۹۷
- شکل (۱۵۶-۶) نقشه عنصری همپوشانی کربن و YSZ از مرکز پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۹۸
- شکل (۱۵۷-۶) نقشه عنصری همپوشانی نیکل، کربن و YSZ از مرکز پیل سوختی اکسید جامد..... ۱۹۸
- شکل (۱۵۸-۶) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از سطح آند برای پیل سوختی با سوخت متان به همراه رفورمر هوا..... ۱۹۹
- شکل (۱۵۹-۶) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از داخل آند برای پیل سوختی با سوخت متان به همراه رفورمر هوا..... ۱۹۹

فهرست جدولها

جدول (۱-۱) انرژی واکنش و انرژی فعالسازی برای گامهای مختلف شکست متان بر روی کاتالیستهای مختلف.....	۱۴
جدول (۱-۲) مراحل یازدهگانه رفرمینگ بخار متان [۶۹].....	۲۸
جدول (۲-۲) خلاصه‌ای از مطالعات سینتیکی در مورد سینتیک واکنش رفرمینگ داخلی با بخار آب در سرمتهای مبتنی بر نیکل آند SOFC [۷۷،۸۴].....	۳۱
جدول (۳-۲) خلاصه‌ای بر مطالعات صورت گرفته در زمینه استحصال روابط سینتیکی مربوط به نرخ واکنش رفرمینگ بخار متان برای سرمت Ni-YSZ آند SOFC [۸۵،۸۶].....	۳۲
جدول (۴-۲) خلاصه‌ای بر مطالعات صورت گرفته در زمینه استحصال روابط سینتیکی مربوط به نرخ واکنش رفرمینگ بخار متان برای سرمت Ni-YSZ آند SOFC [۸۹-۸۷].....	۳۳
جدول (۵-۲) خلاصه‌ای بر مطالعات صورت گرفته در زمینه استحصال روابط سینتیکی مربوط به نرخ واکنش رفرمینگ بخار متان برای سرمت Ni-YSZ آند SOFC [۹۲-۹۰].....	۳۴
جدول (۶-۲) واکنش‌های کلی مطرح در اکسیداسیون جزئی متان (CPOM) [۹۴].....	۳۶
جدول (۷-۲) انواع ترکیبات کاتالیستی مبتنی بر نیکل برای فرآیند اکسیداسیون جزئی متان (CPOM) [۱۰۲].....	۴۱
جدول (۸-۲) سینتیک واکنش CPOM برای کاتالیست Ni/Al_2O_3	۴۳
جدول (۹-۲) سینتیک واکنش اکسیداسیون جزئی در سیستم تجمعی از رفرمر و استک.....	۴۴
جدول (۱-۴) منابع جرمی واکنشدهنده‌ها ناشی از انجام واکنشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی.....	۵۵
جدول (۱-۵) مقایسه‌ای میان انواع تفنگ الکترونی در میکروسکوپ‌های الکترونی [۱۳۹].....	۸۰
جدول (۲-۵) مقایسه ای میان انواع مواد، ویژگی‌های و مراحل آماده سازی مورد نیاز آن‌ها برای آنالیز با SEM.....	۸۵
جدول (۳-۵) مقایسه‌ای میان سه نوع پوشش متداول مورد استفاده در SEM [۱۴۵].....	۸۷
جدول (۱-۶) مشخصات مورد استفاده در شبیه‌سازی.....	۹۳
جدول (۲-۶) مقادیر ولتاژ بدست آمده برای شبکه بندی‌های مختلف در ولتاژ ۰/۷ ولت.....	۹۴
جدول (۳-۶) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای چگالی جریانهای مختلف.....	۹۶
جدول (۴-۶) غلظت واکنش دهنده‌ها در مرکز سه ناحیه برای چگالی جریانهای مختلف.....	۹۶
جدول (۵-۶) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای چگالی جریانهای مختلف.....	۹۷
جدول (۶-۶) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای چگالی جریانهای مختلف.....	۹۸
جدول (۷-۶) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای دماهای کاری مختلف.....	۱۱۰
جدول (۸-۶) غلظت واکنش دهنده‌ها در مرکز سه ناحیه برای دماهای کاری مختلف.....	۱۱۱
جدول (۹-۶) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای دماهای کاری مختلف.....	۱۱۲
جدول (۱۰-۶) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای دماهای کاری مختلف.....	۱۱۳
جدول (۱۱-۶) دبی‌های مورد بررسی و سرعتهای ورودی متناظر با آنها.....	۱۲۵
جدول (۱۲-۶) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای سرعت جریان ورودی‌های مختلف.....	۱۲۵

جدول (۱۳-۶) غلظت واکنش دهنده ها در مرکز سه ناحیه برای سرعت جریان ورودی های مختلف.....	۱۲۶
جدول (۱۴-۶) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای سرعت جریان ورودی های مختلف.....	۱۲۷
جدول (۱۵-۶) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای سرعت جریان ورودی های مختلف.....	۱۲۸
جدول (۱۶-۶) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای بخار به کربن مختلف.....	۱۴۰
جدول (۱۷-۶) غلظت واکنش دهنده ها در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای بخار به کربن مختلف.....	۱۴۱
جدول (۱۸-۶) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای بخار به کربن مختلف.....	۱۴۱
جدول (۱۹-۶) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای بخار به کربن مختلف.....	۱۴۲
جدول (۲۰-۶) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای هوا به کربن مختلف.....	۱۵۴
جدول (۲۱-۶) غلظت واکنش دهنده ها در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای هوا به کربن مختلف.....	۱۵۵
جدول (۲۲-۶) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای هوا به کربن مختلف.....	۱۵۵
جدول (۲۳-۶) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای هوا به کربن مختلف.....	۱۵۶
جدول (۲۴-۶) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای دی اکسید کربن به متان مختلف.....	۱۶۸
جدول (۲۵-۶) غلظت واکنش دهنده ها در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای دی اکسید کربن به متان مختلف.....	۱۶۹
جدول (۲۶-۶) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای دی اکسید کربن به متان مختلف.....	۱۶۹
جدول (۲۷-۶) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای دی اکسید کربن به متان مختلف.....	۱۷۰
جدول (۲۸-۶) غلظت واکنش دهنده ها در مرکز سه ناحیه برای غلظت های هیدروژن مختلف.....	۱۸۲
جدول (۲۹-۶) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای غلظت های هیدروژن مختلف.....	۱۸۲
جدول (۳۰-۶) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای غلظت های هیدروژن مختلف.....	۱۸۳

فهرست علائم اختصاری

$(m) D_h$	قطر هیدرولیکی
$(m^2 \cdot s^{-1}) D_k$	ضریب نفوذ نادرین
$(m^2 \cdot s^{-1}) D_{i,j}$	ضریب نفوذ مولکولی بین دو جزء
$(m^2 \cdot s^{-1}) D_{i,m}$	ضریب نفوذ مولکولی یک گاز با مخلوط گازها
$(m^2 \cdot s^{-1}) D_{i,eff}$	ضریب نفوذ موثر
$(V) E$	پتانسیل تعادلی
$(V) E^0$	پتانسیل برگشت پذیر
$(9.6485 \cdot 10^4 C \cdot mol^{-1}) F$	ضریب ثابت فارادی
HCR	نسبت ضریب هدایت حرارت محیط متخلخل به مخلوط گازها
$(A \cdot m^{-2}) J$	چگالی جریان
$(A \cdot m^{-2}) J_o$	چگالی جریان تبادل
$(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}) K_{eff}$	ضریب انتقال حرارت موثر
$(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}) K_f$	ضریب هدایت حرارت مخلوط گازها
$(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}) K_s$	ضریب هدایت حرارت محیط متخلخل
$(\mu m) L$	ضخامت
$(Kg/mol) M$	جرم مولی
$(bar) P$	فشار
$(j \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}) q'''$	منبع یا چاه حرارتی
$(Kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}) Q_m$	منبع یا چاه جرمی
$(m) r_p$	اندازه منفذ
$(8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) R$	ثابت جهانی گازها
R_i	نرخ اکسایش هیدروژن به مونوکسید کربن

فهرست علائم اختصاری

$(mol.m^{-3}.s^{-1}) RR$	نرخ واکنش
$(Kg.m^{-3}.s^{-1}) S_{S,i}$	تولید یا مصرف جزء i
$(s)t$	زمان
T^*	دمای بی‌بعد
$(m.s^{-1}) u$	سرعت
Y_i	نسبت مولی جزء i
Z	تعداد الکترونهای درگیر در واکنش

حروف یونانی

$(mol.m^{-3}.s^{-1}) \varepsilon_{AB}$	انرژی پتانسیل جفتی
$(m/s^2) \varepsilon$	تخلخل
$(V) \eta$	افت ولتاژ
$(m^2) K$	نفوذپذیری الکتروود
$(Kg.m^{-1}.s^{-1}) \mu$	ویسکوزیته دینامیک
$(m^2.s^{-1}) \nu$	ویسکوزیته سینماتیک
$(Kg.m^{-3}) \rho$	چگالی
$(Kg.m^{-3}.s^{-1}) \sigma_{AB}$	طول مشخصه قانون نیروی بین مولکولی
$(s) \tau$	زمان آسایش
$(s^{-1}) \omega$	فرکانس برخورد در شبکه بولتزمن
$(mol.m^{-3}.s^{-1}) \Omega_D$	انتگرال برخورد

زیرنویسها

<i>Activation</i>	فعالسازی
<i>c</i>	کاتد
<i>CH₄</i>	متان
<i>CO</i>	مونوکسید کربن
<i>CO₂</i>	دی‌اکسید کربن
<i>Concentration</i>	غلظت
<i>EC</i>	الکتروشیمیایی
<i>H₂</i>	هیدروژن
<i>H₂O</i>	آب
<i>I</i>	میدان غلظت
<i>MSR</i>	رفورمینگ با بخار
<i>N₂</i>	نیتروژن
<i>O₂</i>	اکسیژن
<i>t</i>	میدان دما
<i>POX</i>	اکسیداسیون جزئی
<i>TOX</i>	اکسیداسیون کامل
<i>WGS</i>	انتقال آب-گاز

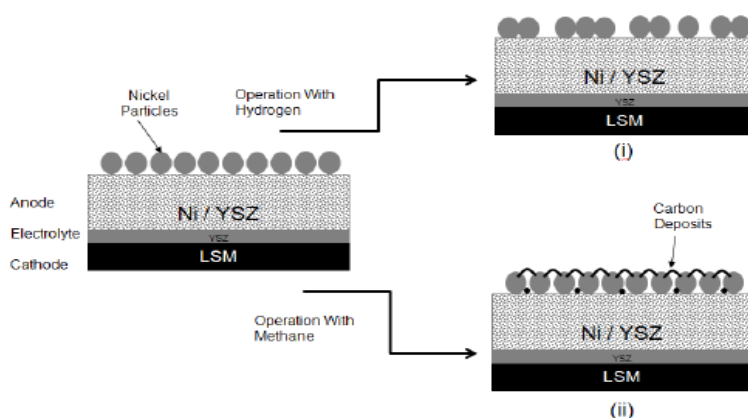
فصل ۱:

مروری بر منابع

۱-۱- مقدمه

استفاده از نیکل در الکترودهای آند پیل سوختی اکسید جامد بسیار متداول می‌باشد، چرا که از نظر الکترونیکی رسانا و دارای فعالیت کاتالیستی بالایی برای رفورمینگ هیدروکربنها می‌باشد. فلز نیکل همچنین یک کاتالیست مهم صنعتی برای سنتز^۱، متاناسیون^۲، هیدروژناسیون^۳، تصفیه^۴ و تولید گاز سنتز در واکنش فیشر-تروپش^۵ می‌باشد. اما از طرف دیگر نیکل برای واکنشهایی که منجر به تولید کربن می‌شود، نیز می‌تواند به عنوان کاتالیست عمل کند. از آنجا که کربن در سوخته‌های هیدروکربنی همواره وجود دارد و بر خلاف گوگرد یا قیر با هیچ پیش تصفیه‌ای نمی‌توان آن را حذف کرد و با توجه به مشکلات ناشی از رسوب کربن، این موضوع بر قابلیت اطمینان پیل‌های سوختی اکسید جامد با سوخته‌های هیدروکربنی بسیار تاثیرگذار می‌باشد.

کربن جامد تشکیل شده در پیل سوختی اکسید جامد که ناشی از استفاده از متان است، می‌تواند سطح نیکل در آند را بپوشاند و کاتالیست را غیرفعال کند. این امر می‌تواند به پیل سوختی آسیب جدی برساند، زیرا در صورت غیر فعال شدن کاتالیست امکان انجام فرایند رفورمینگ و تولید گاز سنتز از متان وجود ندارد. شماتیک نشست کربن در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. در این شکل تفاوت وضعیت پیل سوختی برای دو سوخت هیدروژن و متان نشان داده شده است.



شکل (۱-۱) تاثیر ناشی از استفاده از دو سوخت هیدروژن و متان بر کاتالیست نیکل [۱]

اگرچه مجموعه مواد و ساختار آندهای پیل‌های سوختی و کاتالیست‌های نیکل صنعتی متفاوت می‌باشد، اما مطالعات زیادی در رابطه با رسوب کربن بر روی نیکل در کاتالیست‌های صنعتی انجام شده است، که می‌تواند دانش مفیدی در مورد تخریب عملکرد پیل سوختی ناشی از رسوب کربن ارائه دهد.

¹ Synthesis

² Methanation

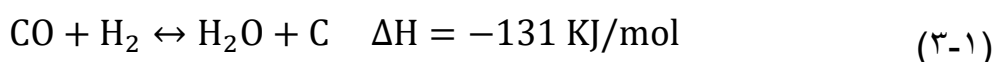
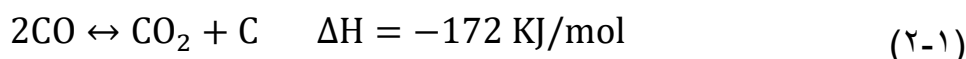
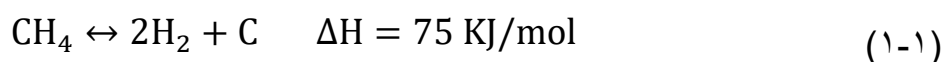
³ Hydrogenation

⁴ Purification

⁵ Fischer-Tropsch

۲-۱- فرایند رسوب کربن

رسوب کربن می‌تواند در اثر واکنشهای مختلفی مانند شکست متان^۱ (رابطه (۱-۱))، واکنش بودوارد^۲، (رابطه (۲-۱)) و معکوس تولید گاز سنتز (رابطه (۳-۱)) تولید شود [۲].



کربن تولیدی در واکنش شکست متان ناشی از تمایل کربنهای موجود در هیدروکربنها به تشکیل پیوندهای کربن-کربن به جای کربن-هیدروژن می‌باشد. نتیجه انجام این واکنشها تولید کک می‌باشد، که در این مطالعه به‌طور کلی به آن کربن اطلاق می‌شود.

تشکیل رسوبات کربن در واکنشهای کاتالیستی مربوط به هیدروکربن‌ها بیشتر ناشی از مقدار کم آب به همراه هیدروکربن‌ها می‌باشد. بطور نمونه برای متان که سوخت مصرفی در این مطالعه می‌باشد، به دلیل کمبود آب واکنش شکست متان به‌جای رفورمینگ با بخار جهت تولید هیدروژن صورت می‌گیرد. این فرایند بر روی سطوح کاتالیست در چهار مرحله اتفاق می‌افتد که این ۴ مرحله بصورت زیر می‌باشد:



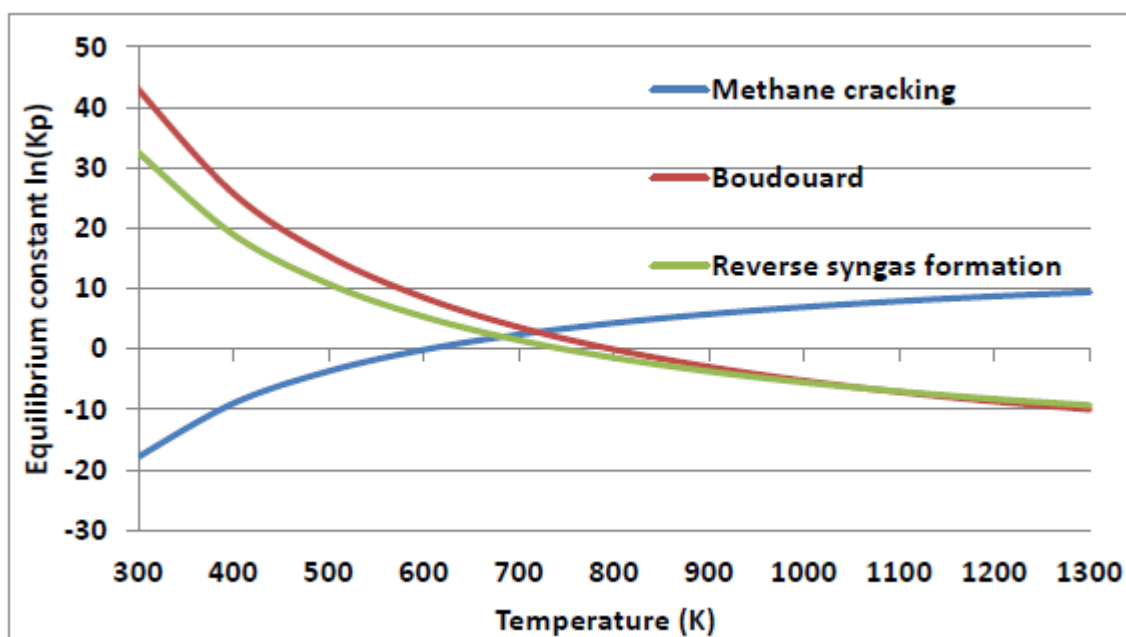
نرخ انجام سه واکنش اشاره شده مربوط به تولید کربن به دما بسیار وابسته است، در همین راستا آرمور^۳ و هاگ^۴ و همکاران [۳،۴] با بررسی تاثیر دما بر نرخ این واکنشها نشان دادند، که شکست متان و بودوارد دو واکنش اصلی برای تشکیل کربن هستند. لگاریتم ثابت‌های تعادل واکنش‌های تولید کربن بدست آمده از مراجع مختلف در شکل (۲-۱) نشان داده شده است [۵].

¹ Methane Cracking

² Boudouard

³ Armor

⁴ Haag



شکل (۱-۲) لگاریتم ثابتهای تعادل برای سه واکنش تولید کربن

از شکل (۱-۲) نتیجه می‌شود، که ثابت تعادل واکنش شکست متان با افزایش دما، افزایش می‌یابد، در حالی که برای دو واکنش دیگر این ثابت کاهش می‌یابد. در نتیجه واکنش شکست متان یک واکنش مطلوب برای درجه حرارت بالا است، در حالی که برای دو واکنش دیگر دماهای پایین مطلوب می‌باشد. با توجه به اینکه دمای عملکردی پیل سوختی اکسید جامد ۸۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد، واکنش شکست متان منبع اصلی تولید کربن جامد و نشست آن بر روی کاتالیست نیکل در پیل سوختی اکسید جامد می‌باشد.

۳-۱- مکانیزمهای تخریب

رسوب کربن می‌تواند یک مشکل جدی برای پیل‌های سوختی اکسید جامد باشد. چرا که از طریق ۵ مکانیزم منجر به کاهش عملکرد و یا تخریب کاتالیست شود. این ۵ مکانیزم عبارتند از [۶]:
(۱) رسوب یک یا چند لایه بر روی سطح کاتالیست، به طوری که دسترسی واکنش دهنده‌ها به کاتالیست محدود شود (شکل (۱-۳)).



شکل (۱-۳) پوشش بخشی از سطح کاتالیست توسط رسوب کربن رسوب کرده [۷]

(۲) در بر گرفتن کامل ذرات کاتالیست، به‌طوری که هیچ سطحی از ذره کاتالیست در معرض واکنش‌دهنده قرار نگیرد. به این حالت که کاتالیست به طور کامل غیر فعال می‌شود، کپسوله شدن می‌گویند. شکل (۴-۱) نشان دهنده این حالت می‌باشد.



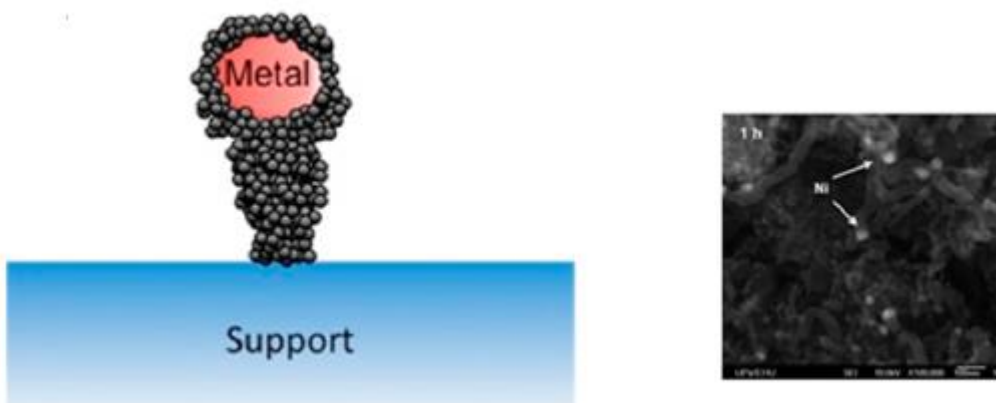
شکل (۴-۱) کپسوله شدن کاتالیست توسط کربن رسوب کرده [۸]

(۳) با توجه به اندازه منفذها در محیط متخلخل آند، رسوب کربن می‌تواند موجب انسداد مسیرهای عبور واکنش‌دهنده‌ها شود. شکل (۵-۱) بصورت شماتیک این موضوع را نشان می‌دهد.



شکل (۵-۱) انسداد مسیرهای عبور واکنش‌دهنده‌ها توسط کربن رسوب کرده [۹]

(۴) رشد رشته‌های کربن (کربن ویسکر) که در شکل (۶-۱) نشان داده شده است، می‌تواند باعث استرس و شکستگی تکیه‌گاه شود یا ذرات کاتالیست را از تکیه‌گاه خارج کند. در این حالت ساختار آند می‌تواند از بین برود.



شکل (۶-۱) جدا شدن ذرات کاتالیست به دلیل رشد رشته‌های کربن رسوب کرده [۱۰]

(۵) انحلال و یا ترکیب اتمهای کربن در کاتالیست که می‌تواند باعث افزایش حجم آنها شود. این تاثیر عمده‌تاً در آند مشکل ایجاد می‌کند، جایی که کاتالیست ممکن است نقشی ساختاری داشته باشد و بنابراین این تغییرات حجمی می‌تواند ساختار آند را از بین ببرد. چرا که در این حالت بصورت مداوم کربن با کاتالیست ترکیب شده و سپس از آن خارج می‌شود و کاتالیست را در یک سیکل انقباض و انقباض قرار می‌دهد.

۴-۱- عوامل تاثیرگذار بر تشکیل کربن

نرخ نشست کربن در پیل‌های سوختی اکسید جامد که کاتالیست آند در آن از جنس نیکل می‌باشد، به پارامترهایی همچون دما [۱۱]، نسبت بخار به کربن [۱۲، ۱۳]، تعداد پیوندهای کربن-کربن سوخت مصرفی [۱۳، ۱۴]، چگالی جریان [۱۲، ۱۳، ۱۵]، میزان مصرف سوخت [۱۸]، سرعت گاز [۱۴] و ساختار آند [۱۹] وابسته است.

با توجه به نتایج ارائه شده در مطالعه صورت گرفته توسط هی^۱ و هیل^۲ [۲۰]، نرخ نشست کربن با افزایش دما افزایش می‌یابد. این تاثیر در شکل (۷-۱) نشان داده شده است. نمونه‌های سرمت *NI/YSZ* در شکل (۷-۱) به مدت ۴ ساعت در معرض متان مرطوب با نسبت بخار به متان ۰/۰۳ قرار داده شده‌اند.



شکل (۷-۱) تاثیر نشست کربن ناشی از متان مرطوب بعد از ۴ ساعت کارکرد در دماهای مختلف بر روی آند [۲۰] دمای بالا نرخ واکنش شکست متان را افزایش می‌دهد، اما مقدار ماکزیمم کربن تولیدی ناشی از واکنش بودوارد در دمای بین ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می‌افتد [۲۱-۲۳]. در دماهای بالاتر از این مقدار واکنش بودوارد در راستای مصرف کربن و تولید مونوکسید کربن اتفاق می‌افتد.

به طور کلی، با کاهش نسبت بخار به کربن و افزایش تعداد پیوندهای کربن-کربن در گاز سوخت، نرخ نشست کربن بر روی کاتالیست نیکل افزایش می‌یابد. این دو روند در مطالعه انجام شده توسط اسپرل^۳ و همکاران [۱۳] مشاهده شده است. آنها نشست کربن را بر روی کاتالیست نیکل با پایه $MgAl_2O_4$ برای سوخته‌های متان، اتان، اتن، پروپان و پروپن و در دمای ۴۸۰ تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد بررسی کردند. لازم به ذکر است، این مطالعه با شرایط عملکردی پیل سوختی اکسید جامد دو تفاوت قابل توجه دارد. مورد اول مربوط به دمای عملکردی می‌باشد، که دمای عملکردی پیل سوختی اکسید جامد در حدود ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد است، در حالی که بازه دمایی مورد بررسی در این مطالعه [۱۳] بین ۴۸۰ تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. از طرف دیگر پایه کاتالیست مورد استفاده $MgAl_2O_4$ می‌باشد، که در پیل سوختی اکسید جامد معمولاً *YSZ* می‌باشد.

فرایندهای رفورمینگ صنعتی با استفاده از نیکل معمولاً در نسبت بخار به کربن بالا کار می‌کنند یا به طور دوره ای کربن رسوب کرده با بخار حذف می‌گردد. اما در *SOFC*، بخار رقیق کننده است و پتانسیل نرنست^۴ را کاهش می‌دهد. علاوه بر این مشاهده شده است، که بخار زیاد و غلظت کم سوخت ناشی از استفاده زیاد از سوخت می‌تواند باعث شود، یونهای اکسیژن منتقل شده از طریق الکترولیت به جای حضور در فرایندهای الکتروشیمیایی، نیکل را اکسید کنند [۲۴، ۲۵]. همچنین میزان زیاد بخار باعث درشت شدن ذرات نیکل می‌شود [۲۶، ۲۷].

¹ He

² Hill

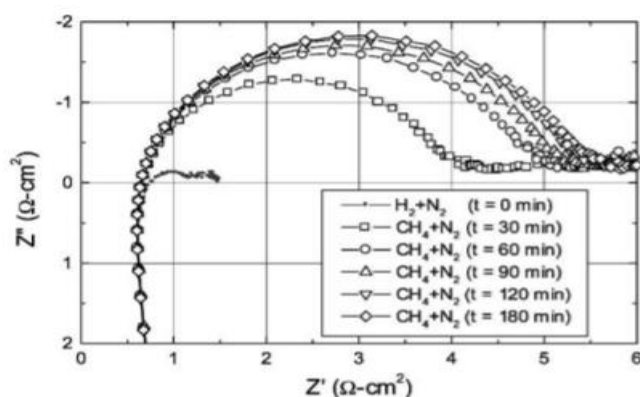
³ Sperle

⁴ Nernst

در این راستا یافتن نسبت بخار به کربن مطلوب که بتواند نیکل را از رسوب کربن محافظت کند و کمترین افت را در عملکرد آن ایجاد کند، بسیار ضروری است.

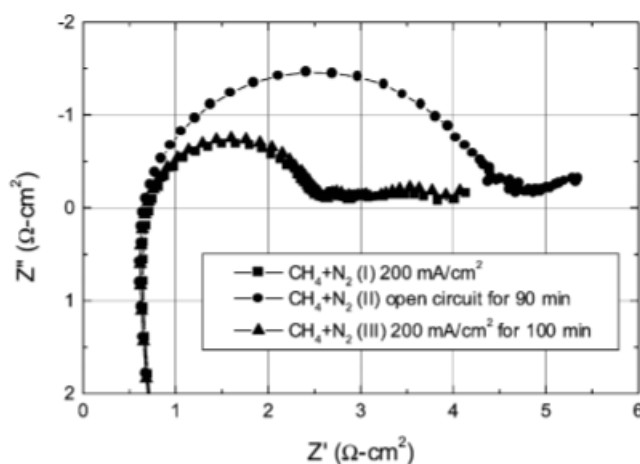
چگالی جریان نیز پارامتر بسیار تاثیرگذاری بر روی نشست کربن می‌باشد، چرا که افزایش چگالی جریان منجر به افزایش نرخ واکنشهای الکتروشیمیایی می‌شود و در نتیجه میزان انتقال یون اکسیژن از کاتد به آنود و حضور این یونها در *TPB* افزایش می‌یابد. حضور این یونها منجر به افزایش نرخ اکسید شدن کربن و همچنین افزایش غلظت بخار آب و دی‌اکسید کربن می‌شود، که نرخ برگشت دو واکنش (۱-۲) و (۳-۱) و در نتیجه حذف کربن نشست کرده را افزایش می‌دهد. در دو مطالعه جداگانه تاثیر چگالی جریان بر نشست کربن مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶، ۲۸].

در این راستا کوه^۱ و همکاران [۱۶] برای مشخص کردن تاثیر چگالی جریان بر نشست کربن از اندازه‌گیری طیف امپدانس استفاده کردند. شکل (۸-۱) نتایج بدست آمده از طیف امپدانس را برای هر ۳۰ دقیقه نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۸-۱) تغییرات طیف امپدانس در ابتدا بسیار بیشتر می‌باشد.



شکل (۸-۱) تاثیر رسوب کربن بر روی طیف امپدانس

در این مطالعه آزمایش ابتدا در حالت مدار باز و با چگالی جریان صفر انجام می‌شود. پس از نشست کربن چگالی جریان از صفر به ۰/۲ افزایش می‌یابد. شکل (۹-۱) تغییر امپدانس در این حالت را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ارائه شده افزایش چگالی جریان منجر به حذف نشست کربن از طریق اکسید شدن کربن می‌شود.



شکل (۹-۱) طیف امپدانس در سه حالت مختلف

¹ Koh

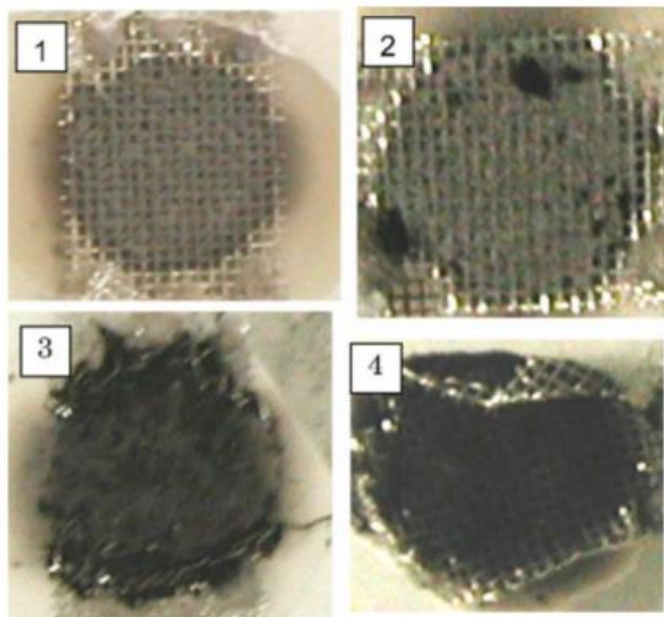
در مطالعه دیگری که توسط توسط گونجی^۱ و همکارانش [۲۸] انجام شد، تاثیر چگالی جریان بر نشست کربن در دماهای مختلف نشان داده شد. شکل (۱-۱۰) وضعیت پیل سوختی را در ۴ حالت مختلف نشان می‌دهد. این ۴ حالت عبارتند از:

(۱) قبل از انجام تست

(۲) بعد از تست در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و چگالی جریان ۰/۵ آمپر بر سانتیمتر مربع

(۳) بعد از تست در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و چگالی جریان ۰/۵ آمپر بر سانتیمتر مربع

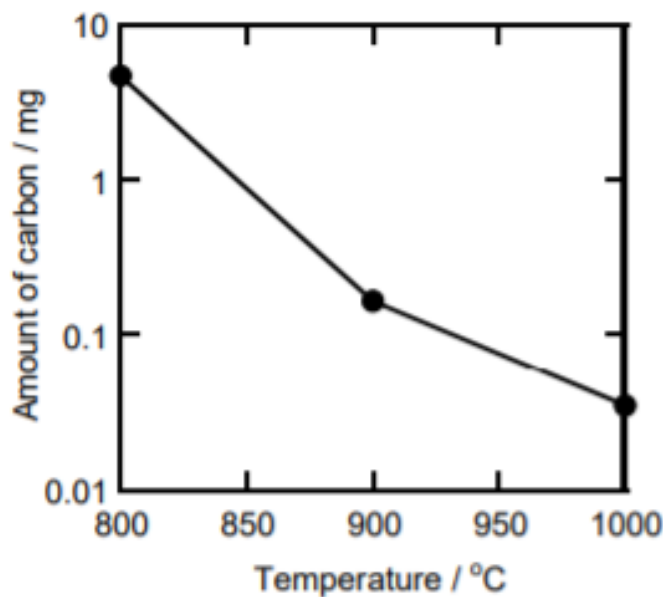
(۴) بعد از تست در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و چگالی جریان ۰ آمپر بر سانتیمتر مربع



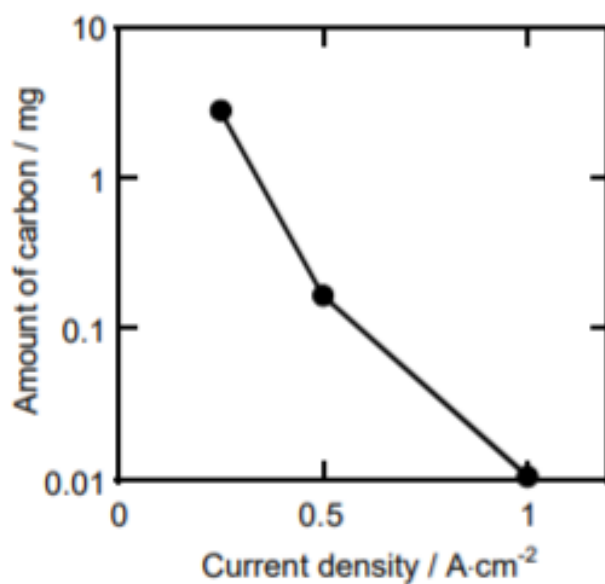
شکل (۱-۱۰) تصاویر آند برای ۴ حالت عملکرد مختلف

با توجه به نتایج بدست آمده افزایش چگالی جریان و همچنین دما منجر به کاهش نشست کربن می‌باشد. این موضوع در شکل‌های (۱-۱۱) و (۱۲-۱) نشان داده شده است.

¹ Gunji



شکل (۱۱-۱) تاثیر دما بر نرخ نشست کربن

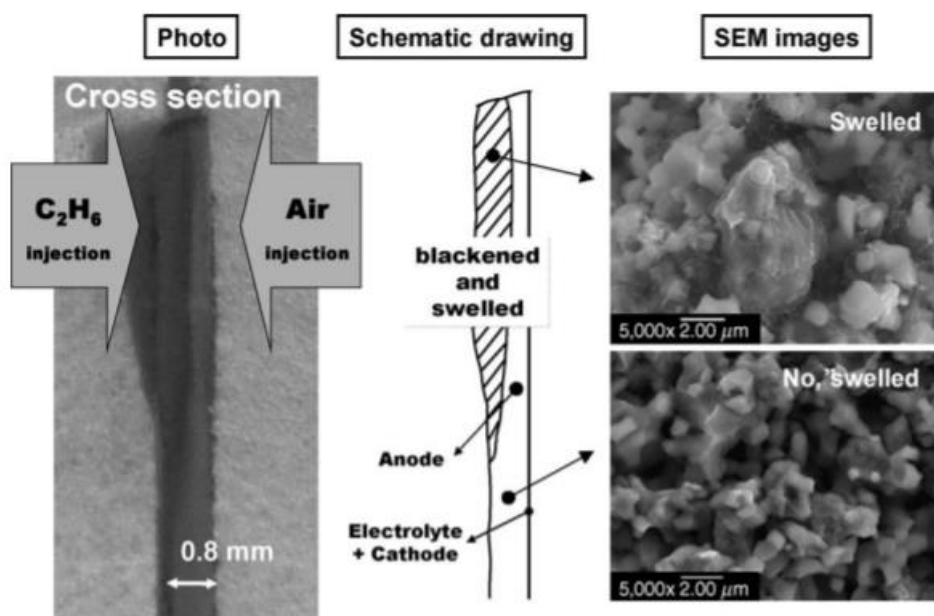


شکل (۱۲-۱) تاثیر چگالی جریان بر نرخ نشست کربن

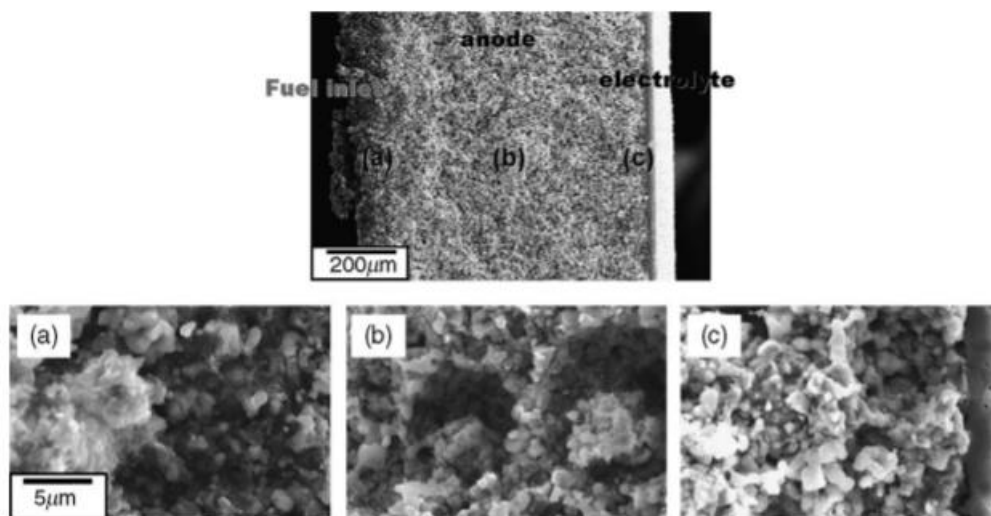
پارامترهایی که بر نشست کربن تاثیرگذار می‌باشند و معمولاً تاثیر آنها بر رسوب کربن نادیده گرفته می‌شود، سوخت مصرفی و سرعت آن می‌باشد. سوخت مصرفی که معمولاً به صورت نسبت چگالی جریان عملیاتی به چگالی جریان بالقوه بر اساس سوختی که به پیل سوختی داده می‌شود، تعریف می‌شود، افزایش آن همانند چگالی جریان به دلیل افزایش غلظت بخار آب و دی‌اکسید کربن و افزایش حضور یونهای اکسیژن نرخ رسوب کردن را به دلیل کاهش تولید کربن و افزایش نرخ حذف آن کاهش می‌دهد. در این راستا یاماجی^۱ و همکارانش [۱۸] برای یک پیل سوختی اکسید جامد با سوخت اتان که دارای ۱/۲ درصد بخار آب می‌باشد، تاثیر ضریب سوخت مصرفی را بررسی کردند. آنها نشان دادند، که نشست کربن برای پیل سوختی با ضریب سوخت مصرفی ۵۰ درصد آن کمتر از حالتی می‌باشد، که ضریب سوخت مصرفی

¹ Yamaji

۲۰ درصد می‌باشد (شکلهای (۱۳-۱) و (۱۴-۱)).



شکل (۱۳-۱) تصاویر SEM مربوط به پیل سوختی با ضریب سوخت مصرفی ۲۰ درصد



شکل (۱۴-۱) تصاویر SEM مربوط به پیل سوختی با ضریب سوخت مصرفی ۵۰ درصد

در زمینه تاثیر سرعت سوخت بر نرخ نشست کربن مطالعات بسیار کمی صورت گرفته است، در این راستا می‌توان به مطالعه ایگوچی^۱ و همکاران [۱۴] اشاره کرد، که در آن دبی را از ۲۰۰۰۰ به ۶۰۰۰۰ لیتر بر ساعت افزایش دادند و مشاهده کردند، که نرخ تبدیل متان با افزایش سرعت کاهش می‌یابد.

نرخ رسوب کربن همچنین می‌تواند تحت تاثیر ماده رساننده یونی در آند قرار گیرد [۱۱، ۲۸]. رسوب کربن در نیکل با آند زیرکونیا تثبیت شده در اسکاندیا در مقابل ترکیب Ni/YSZ کمتر می‌باشد، چرا که نیکل دارای اثر متقابل قوی تری با $ScSZ$ نسبت به YSZ است و این

¹ Eguchi

موضوع باعث می‌شود، که غلظت آب، هیدروژن و هیدروکسید که تشکیل کربن را کاهش می‌دهند، در سطح نیکل بیشتر شود [۱۱]. به دلیل افزایش غلظت این واکنش‌دهنده‌ها، نسبت‌های اکسیژن به کربن و هیدروژن به کربن بالا می‌رود، که نتیجه آن کاهش نرخ نشست کربن می‌باشد.

۵-۱- جلوگیری از نشست کربن

به طور کلی، دو روش برای حذف و یا به حداقل رساندن میزان رسوب کربن وجود دارد. این دو روش تغییر شرایط عملکردی و استفاده از کاتالیستهای مقاوم در برابر کربن می‌باشد [۲۹-۳۲]. در ادامه به بررسی این دو بخش پرداخته می‌شود.

۱-۵-۱- تغییر شرایط عملکردی

در تغییر شرایط عملکردی یک روش معمول کاهش غلظت واکنش‌دهنده‌هایی می‌باشد، که منجر به نشست کربن می‌شوند. همانطور که قبلاً اشاره شد، کربن تشکیل شده از طریق واکنشهای تولید کربن از متان یا مونوکسید کربن تأمین می‌شود. این روش شامل افزایش واکنش‌دهنده‌ها، مانند آب و دی‌اکسید کربن است، که انتظار می‌رود با افزایش آنها نرخ واکنشهای تولید کربن کاهش یابد. این واکنش‌دهنده‌ها از یک طرف جهت واکنش را از شرایط تشکیل کربن دور می‌کنند و از طرف دیگر غلظت سوخت درون پیل سوختی و ولتاژ سل را کاهش می‌دهد. در نتیجه میزان افزایش غلظت گازهای غیر سوختی نیاز به محاسبه دقیق دارد.

یکی دیگر از روشهایی تغییر شرایط عملکردی برای جلوگیری از نشست کربن، افزایش چگالی جریان می‌باشد. این تغییر منجر به افزایش انتقال یونهای هیدرواکسیژن از سمت کاتد به سمت آنود می‌شود. این افزایش غلظت در آنود منجر به کاهش امکان رسوب کربن می‌شود، اما ظرفیت انتقال یونهای اکسیژن توسط الکترولیت محدود می‌باشد و در صورت افزایش بیش از اندازه چگالی جریان امکان قرارگرفتن الکترولیت در شرایط عملکردی نامناسب و تخریب آن وجود دارد.

افزایش دما نیز می‌تواند شرایط را به خارج از منطقه ای که رسوب کربن از نظر ترمودینامیکی به وقوع نمی‌پیوندد، منتقل کند. دمای بالاتر باعث افزایش هزینه ساخت پیل سوختی اکسید جامد می‌شود و می‌بایست از موادی استفاده شود، که قابلیت تحمل دمای بالا را داشته باشند [۳۳، ۳۴].

دما بالاتر ممکن است، طول عمر کلی سیستم را نیز کاهش دهد. از طرف دیگر، با آندهای $Ni-YSZ$ ، نشان داده شده است که کاهش دما نیز می‌تواند باعث کاهش رسوب کربن در یک سلول تحت بار در متان مرطوب می‌شود. زیرا این امر باعث کاهش واکنش شکست متان می‌شود، اگرچه چگالی جریان بالا و در نتیجه جریان اکسیژن زیاد از کاتد به سمت آنود هنوز برای از بین بردن رسوب کربن به آنود نیاز می‌باشد [۳۵].

علاوه بر موارد اشاره شده، از آنجا که میزان نشست کربن به میزان تشکیل و مصرف کربن بستگی دارد، به شدت تحت تأثیر شرایط واکنش و ضریب فعالسازی کاتالیست نسبت به واکنشهای مختلف می‌باشد [۲۹-۳۲].

۲-۵-۱- تغییرات کاتالیستی

از آنجا که از نیکل به عنوان کاتالیست برای انجام فرایندهای رفورمینگ در بسیاری از صنایع استفاده می‌شود. مشکلات مربوط به نشست کربن بر روی این کاتالیست تنها محدود به پیل‌های سوختی اکسید جامد نیست. در همین راستا مطالعات زیادی بر روی امکان ایجاد تغییرات بر روی کاتالیست نیکل جهت اجتناب از نشست کربن صورت گرفته است.

یکی از این راهکارها اضافه کردن فلزات به نیکل و تبدیل آن به آلیاژ می‌باشد. این تغییر می‌تواند، نرخ تشکیل پیوندهای کربن-کربن و کربن اکسیژن را به گونه‌ای تغییر دهد، که پتانسیل رسوب کربن به شدت کاهش یابد. مطالعات زیادی بر روی این فلزها صورت گرفته است و تاثیر افزودن کبالت [۳۶،۳۷]، مس [۳۶،۳۸-۴۰]، آهن [۳۶]، منگنز [۳۶] و قلع [۸،۳۸،۴۱،۴۲] و همچنین فلزاتی گرانبها همچون طلا، نقره، پلاتین، پالادیوم، ریدیم و ایریدیوم [۴۳-۴۶] مورد بررسی قرار گرفته است. در برخی موارد نتایج بسیار امیدوار کننده‌ای بدست آمده است.

فلزات گرانبها نسبت به نیکل در برابر رسوب کربن مقاومت بیشتری دارند و همچنین دارای ویژگی‌های دیگری مانند بهبود فعالیت کاتالیستی، جلوگیری از اکسیداسیون نیکل و دارای عملکرد پایدار بعد از خاموش-روشن شدن سیستم می‌باشند. در میان این فلزات، متداول ترین عنصر مورد استفاده رودیوم می‌باشد. این فلز به جای حل شدن در ذرات نیکل بر روی سطح کاتالیست تشکیل آلیاژ می‌دهد. فلز رودیوم انرژی مورد نیاز برای تشکیل پیوند کربن-کربن را افزایش می‌دهد، در حالی که تشکیل پیوند کربن-اکسیژن به طور قابل توجهی تحت تاثیر قرار نمی‌گیرند. در نتیجه، نرخ رسوب کربن کاهش می‌یابد [۳۸،۴۳].

عملکرد پلاتین نیز همانند رودیوم می‌باشد [۳۸،۴۷]. وجود پلاتین منجر به ایجاد بلورهای کوچک اکسید نیکل می‌شود، که فرایند احیا آن را بهبود می‌دهد و انتشار آن در محیط آند را بهتر می‌کند [۴۸]. علاوه بر این تطبیق پذیری ترکیب نیکل با پلاتین امکان ایجاد ساختارهای مختلف سطحی (پوسته هسته ای، تک لایه و آلیاژها) را فراهم می‌کند، که باید برای به حداقل رساندن رسوب کربن کنترل شوند [۴۷،۴۸]. دو فلز نقره و طلا نیز اگرچه کمتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، اما نتایج بدست آمده از استفاده از آنها قابل توجه بوده است [۴۹،۵۰]. به خصوص در مورد طلا، نشان داده شده است، که ترکیب آن با نیکل، نفوذ CHx (واسطه‌های تولید کربن) را به طور قابل توجهی دشوار می‌کند و از تولید کربن جلوگیری می‌کند [۴۴].

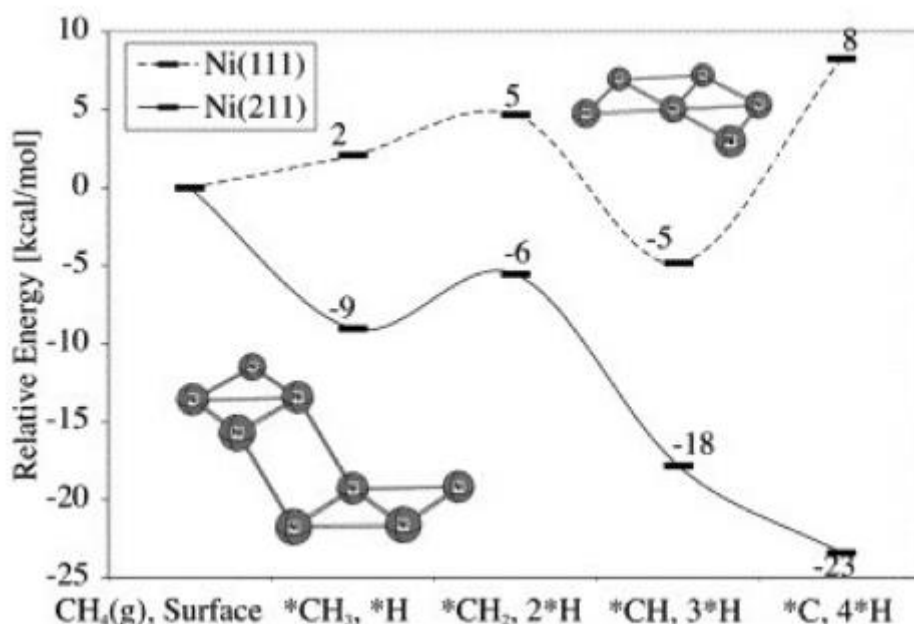
علاوه بر این در رفورمینگ خشک متان، وجود طلا باعث تشکیل گونه‌های کربنی می‌شود، که نرخ واکنش بالایی با دی‌اکسیدکربن دارند و در نتیجه تبدیل کربن به گاز مونوکسید کربن را تسهیل می‌کند [۴۸]. با این حال، بالا بودن هزینه استفاده از این فلزات، تولید کاتالیستهای بدون فلز نجیب را از نظر صنعتی عملی تر می‌کند [۳۶،۴۰،۴۳].

در این راستا کبالت ممکن است گزینه مقرون به صرفه تری باشد. در کاتالیست آلیاژ نیکل با کبالت، این دو فلز اثر هم افزایی دارند، به‌طوری‌که این کاتالیست نسبت به کاتالیست‌های تک فلز نیکل و کبالت دارای عملکرد بهتر و مقاوم‌تر نسبت به رسوب کربن می‌باشد [۳۶،۵۱،۵۲]. نیکل و کبالت از اثرات الکترونیکی که در سیستم‌های دو فلزی ظاهر می‌شود، بهره می‌برند. آنها بسته به اینکه در کاتالیستهای تک فلزی یا دو فلزی استفاده شوند، حالت‌های مختلف اکسیداسیون را نشان می‌دهند، که نشان دهنده انتقال الکترونیکی بین این دو فلز در کاتالیست است [۳۶]. این باعث محافظت از فلز در برابر اکسید شدن می‌شود و تشکیل آلیاژ نیکل-کبالت را در سطح کاتالیزور آسان تر می‌کند.

افزودن مس به کاتالیست نیکل نیز می‌تواند فعالیت کاتالیستی را به خوبی تنظیم کند، به این ترتیب تشکیل و حذف کربن متعادل می‌شود و از غیرفعال شدن توسط تجمع کربن جلوگیری می‌شود [۵۳]. پایداری کاتالیست نیکل با مس وابسته به دما و نسبت این دو فلز است [۳۹،۵۳]. مس به نظر می‌رسد ساختار فعال موجود در سطح نیکل را تثبیت می‌کند، بنابراین از پخت یا از بین رفتن بلورهای نیکل جلوگیری می‌کند.

به نظر می‌رسد آلیاژهای حاصل از ترکیب نیکل با قلع به دلیل مقاومت بالا در برابر رسوب کردن و قیمت پایین آنها نسبت به فلزات گرانبها امیدوار کننده ترین گزینه باشند [۸،۳۸،۴۱،۴۲]. این آلیاژها با تغییر نرخ تشکیل پیوندهای کربن-کربن و کربن-اکسیژن پتانسیل بسیار زیادی جهت مقاومت با نشست کربن دارند و علاوه بر این از آنجا که تشکیل آلیاژ در روی سطح اتفاق می‌افتد، نیاز به قلع کمتری

می‌باشد [۸,۴۱]. مطالعات انجام شده نشان داد، که وجود قلع که عمدتاً در سطح آلیاژ قرار دارد، مانع مهمی در انتشار کربن در بلورهای نیکل ایجاد می‌کند، بنابراین مانع تشکیل کاربیدها و هسته بعدی کربن می‌شود [۴۱,۴۲]. ساختار سطح کاتالیست نیز بر نشست کربن تاثیر گذار می‌باشد. این موضوع در مطالعات متعددی نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد، امکان نشست کربن در سطوح ناهمگون و پله‌ای بسیار بیشتر از سطوح صاف می‌باشد [۵۴,۵۵]. این موضوع در شکل (۱-۱) و جدول (۱-۱) نشان داده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده میزان انرژی فعالسازی برای دو نوع سطح مختلف متفاوت می‌باشد و با توجه به گرمایز بودن این واکنش برای سطح پله‌ای امکان نشست کربن در آن بسیار بیشتر از سطح صاف می‌باشد. همانطور که در جدول (۱-۱) مشاهده می‌شود، در مورد سایر فلزات و آلیاژها نیز وضعیت مشابهی رخ می‌دهد و در همه موارد، تشکیل کربن از نظر ترمودینامیکی در سطح پله‌ای بیشتر از سطوح مسطح امکان پذیر است. به همین دلیل یکی از روشهایی که می‌توان برای جلوگیری از نشست کربن انجام داد، مسطح کردن این سطوح می‌باشد. این کار می‌تواند با پاشش فلزاتی همچون طلا بر روی سطح کاتالیست انجام گیرد. چرا که طلا ترجیحاً به سایتهای کم هماهنگ و نامسطح نیکل متصل می‌شود. در نتیجه، این باعث افزایش تعداد هماهنگی موثر اتمهای مجاور نیکل و کاهش سطح سطح نیکل به دلیل تعامل الکترونیکی با طلا می‌شود [۵۴,۵۵].



شکل (۱-۱۵) مسیر ترمودینامیکی برای تفکیک متان (CH₄) در سطوح مسطح و پله‌ای برای نیکل

جدول (۱-۱) انرژی واکنش^۱ و انرژی فعالسازی^۲ برای گام‌های مختلف شکست متان بر روی کاتالیست‌های مختلف

	CH ₄ ↔ *CH ₃ + *H		*CH ₃ ↔ *CH ₂ + *H		*CH ₂ ↔ *CH + *H		*CH ↔ *C + *H	
	E _a	ΔE	E _a	ΔE	E _a	ΔE	E _a	ΔE
Ni (1 1 1) ³⁸	100 ^a	54 ^a	75 ^a	17 ^a	29 ^a	-29 ^{a,c}	130 ^a	63 ^a
Ni (1 1 1) ⁴⁰	113.9	12.5	74.3	9.6	35.7	-25.1 ^c	131.2	53.1
Ni (2 1 1) ^{38b}	84 ^a	42 ^a	88 ^a	8 ^a	42 ^a	-33 ^{a,c}	88 ^a	-29 ^{a,c}
Cu (1 1 1) ³⁸	188	96	138	92	113	46	205	130
Cu (1 1 1) ⁴⁰	181.4	83.0	141.8	67.5	101.3	30.9	213.2	115.8
Cu (2 1 1) ^{38b}	138	33	134	79	184	13	176	75
Fe (1 1 1) ⁴⁰	98.4	-60.8 ^c	56.0	-30.9 ^c	12.5	-66.6 ^c	100.3	3.9
Co (1 1 1) ⁴⁰	110.0	4.8	66.6	10.6	30.9	-21.2 ^c	120.6	54.0
Cu-Ni (1 1 1) ⁴⁰	105.2	6.8	63.7	4.8	34.7	-34.7 ^c	132.2	49.2
Cu-Ni (2 1 1) ^{38b}	n.a.	29	n.a.	63	n.a.	-54 ^c	n.a.	21
Fe-Ni (1 1 1) ⁴⁰	120.6	-29.9 ^c	68.5	-19.3 ^c	30.9	-56.0 ^c	111.9	4.8
Co-Ni (1 1 1) ⁴⁰	124.5	4.8	73.3	20.3	32.8	-14.5 ^c	121.6	61.8
Rh (1 1 1) ⁴⁴	332	47.3	220	-42.7 ^c	26.4	-234 ^c	452	224
Rh(1 1 0) ^{44b}	282	-54.8 ^c	127	-46.9 ^c	465	-51.0 ^c	207	-72.0 ^c
Rh(1 0 0) ^{44b}	261	-53.6 ^c	136	-39.7 ^c	14.2	-250 ^c	284	-93.3 ^c

^aApproximate values extracted from Figure 2 in ref 41. ^bStepped surface rows. All values are in kJ/mol. ^cExothermic steps. All values are in kJ/mol.

۶-۱- روش‌های حذف کربن رسوب کرده

در استفاده از هر کدام از دو روش اشاره شده جهت جلوگیری از نشست کربن محدودیتهایی وجود دارد. تغییرات کاتالیستی هزینه ساخت پیل‌های سوختی اکسید جامد را به میزان قابل توجهی بالا می‌برد و بر عملکرد اقتصادی این سیستم‌ها تاثیر می‌گذارد. تغییر شرایط عملکردی نیز می‌تواند عملکرد پیل سوختی را تحت تاثیر قرار دارد. چرا که این روش شامل تغییر چگالی جریان، دمای عملکردی و غلظت ورودی به بخش آند می‌باشد و هر کدام از این شرایط بر عملکرد پیل سوختی اکسید جامد تاثیر می‌گذارد و از طرف دیگر ساختار پیل سوختی امکان تغییرات زیاد را در این پارامترها نمی‌دهد.

رسوب کربن با مسدود کردن سایت‌های فعال برای واکنش‌های کاتالیزوری و الکتروکاتالیستی، می‌تواند عملکرد کاتالیست را کاهش دهد. این نوع غیرفعال سازی حتی در مقادیر کم رسوب کربن می‌تواند رخ دهد، اما به طور کلی با اکسیداسیون کربن کاملاً برگشت پذیر است.

اما در مکانیزم‌هایی که رسوب کربن منجر به تخریب ساختار آند شود، امکان بازیابی وجود ندارد. علاوه بر این در حالتی که کاتالیست در طولانی مدت در شرایط مناسب برای ایجاد رسوب کربن قرار گیرد، این امکان وجود ندارد. میزان رسوب کربن به اسیدیته کاتالیست و ساختار متخلخل آن بستگی دارد. در این حالت، غیرفعال شدن می‌تواند در اثر اثرات شیمیایی یا فیزیکی ایجاد شود. در مورد غیرفعال سازی شیمیایی، کربن می‌تواند به شدت در مکان‌های اسیدی جذب شود در حالی که غیرفعال سازی فیزیکی منجر به مسدود شدن منافذ می‌شود. از آنجا که گاز شدن و حذف کربن رسوب کرده بر روی کاتالیست‌ها موضوع بسیار مهمی برای صنعتی شدن پیل‌های سوختی اکسید جامد می‌باشد، این فرایند در مطالعات تریم^۳ [۵۶،۵۷]، برناردو^۴ [۵۸]، مک کارتی^۵ [۵۹] و فیگوئیدرو^۶ [۶۰،۶۱] مورد بررسی قرار گرفت. آنها چهار

¹ Reaction Energies

² Activation Barriers

³ Trimm

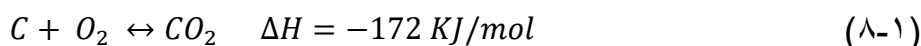
⁴ Bernardo

⁵ McCarty

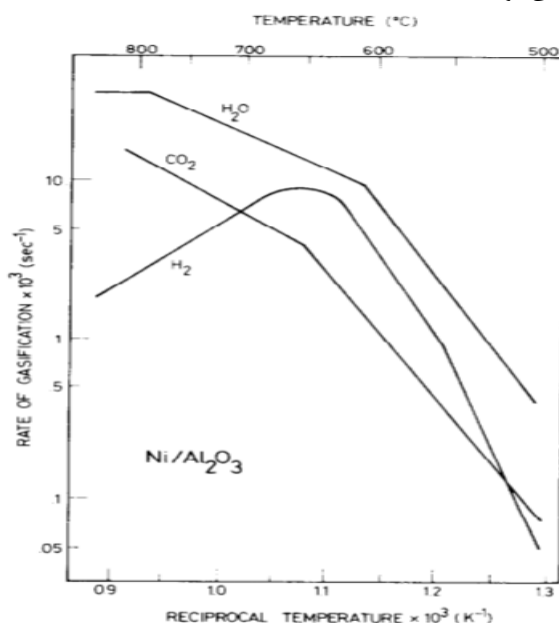
⁶ Figueiredo

استراتژی حذف کربن با استفاده از چهار واکنش‌دهنده پیشنهاد کردند:

- (۱) هیدروژن ، براساس عکس واکنش شکست متان
- (۲) بخار آب، بر اساس واکنش معکوس تولید گاز سنتز
- (۳) دی اکسید کربن ، بر اساس عکس واکنش بودوارد
- (۴) اکسیژن ، که با استفاده از واکنش زیر می‌باشد:



در مطالعه انجام شده توسط فیگوئیدرو [۶۱] از دو واکنش‌دهنده هیدروژن و بخار آب برای حذف کربن در بازه دمایی ۵۴۷ تا ۷۴۷ درجه سانتیگراد استفاده شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد، که نرخ تبدیل کربن نشست کرده به گاز در حالتی که از بخار آب استفاده شده است، به دمای عملکردی وابسته می‌باشد و در دمای پایین امکان حذف کامل کربن نشست کرده وجود ندارد. بر اساس نتایج بدست آمده در این مطالعه در حذف گاز با استفاده از بخار آب نرخ تبدیل کربن به گاز به فشار نسبی وابسته نیست و برای کاتالیست با ترکیب نیکل با اکسید آلومینیوم نرخ حذف به میزان کربن رسوب کرده نیز وابسته نیست. این در حالتی است، که در نیکل فویلی^۱ میزان کربن نشست کرده بر نرخ فرایند گاز شدن کربن تاثیرگذار می‌باشد. نتایج بدست آمده برای هیدروژن نیز همانند بخار آب می‌باشد. در مقایسه با مطالعه اشاره شده، برناردو و همکارانش [۵۸] تاثیر بخار آب، دی اکسید کربن و هیدروژن را بر نرخ حذف کربن بررسی کردند و نتایج بدست آمده را در شکل (۱۶-۱) ارائه کردند. بر اساس نتایج بدست آمده سرعت حذف کربن با استفاده از گاز هیدروژن در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد نسبت به دی اکسید کربن و بخار آب بسیار کم می‌باشد. در مقایسه با مطالعه برناردو [۵۸] در مطالعه‌ای که توسط تریم [۵۷] صورت گرفت، نشان داده شد، که کاتالیست بصورت کامل بازیابی نمی‌شود.



شکل (۱۶-۱) تاثیر سه واکنش دهنده هیدروژن، دی اکسید کربن و آب بر نرخ گاز شدن کربن رسوب کرده

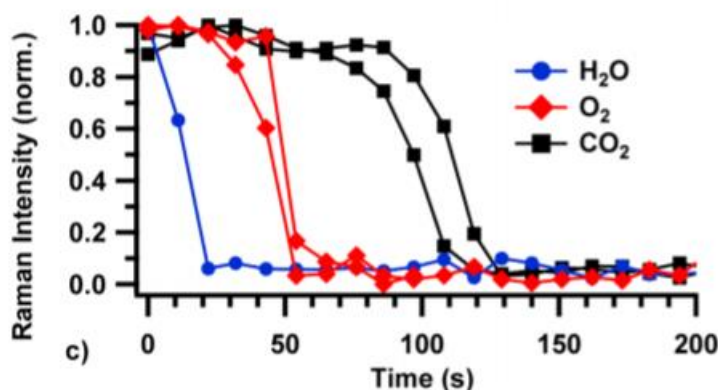
کرتلی^۲ و همکاران [۶۲] مطالعه‌ای بر مبنای اکسید کردن کربن و همچنین افزایش نرخ عکس واکنش بودوارد با استفاده از بخار آب، دی اکسید کربن و اکسیژن انجام دادند و از روش طیف‌سنجی ارتعاشی رامان^۳ برای بررسی نرخ حذف کربن نشست کرده استفاده کردند. در این مطالعه نشان داده شد، نرخ حذف کربن نشست کرده ناشی از بخار آب، اکسیژن و دی اکسید کربن به ترتیب بیشترین مقدار می‌باشد(شکل

¹ Nickel Foils

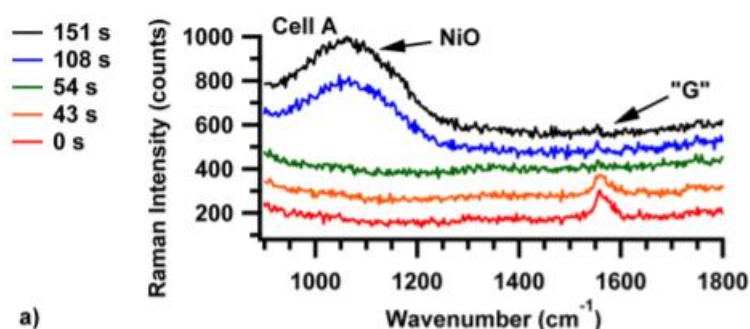
² Kirtley

³ Vibration Raman Spectroscopy

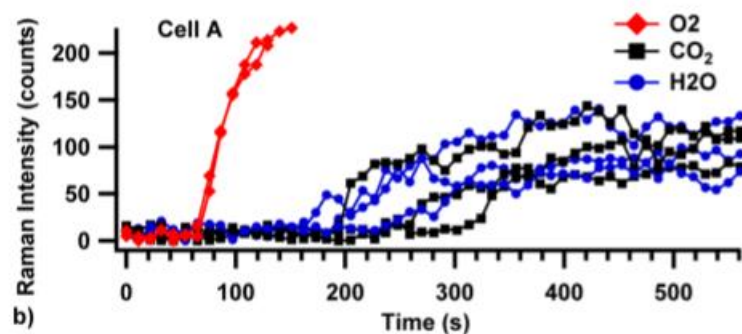
(۱۷-۱) در این مطالعه همچنین اشاره شد، که هر ۳ واکنش‌دهنده نیکل را اکسید می‌کنند و همانطور که در شکل (۱۸-۱) نشان داده شد، مقدار آن برای حالتی که از اکسیژن استفاده می‌شود، بسیار بیشتر است. این موضوع می‌تواند دلیل اصلی کاهش عملکرد پیل سوختی در حالتی باشد، که از اکسیژن برای حذف کربن رسوب کرده استفاده می‌شود، چرا که نرخ اکسیداسیون نیکل در این حالت بسیار بالا می‌باشد.



شکل (۱۷-۱) تاثیر آب، دی‌اکسید کربن و اکسیژن بر روی تغییرات شدت طیف رامان با هدف بررسی نرخ حذف کربن نشست کرده



a)



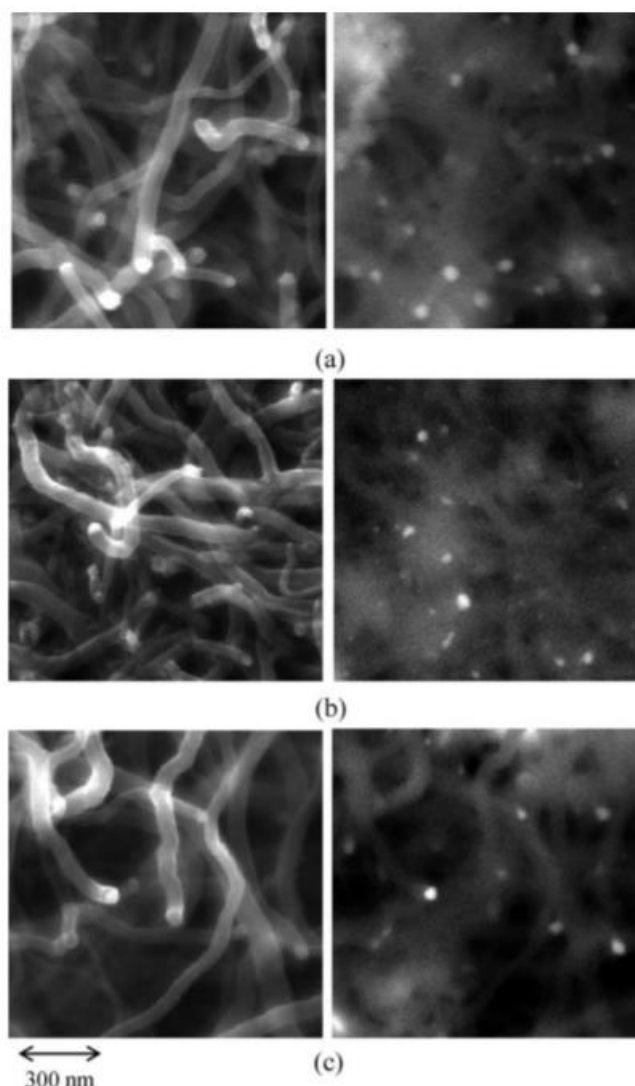
b)

شکل (۱۸-۱) تغییرات طیف رامان اکسید نیکل پس از قرار گرفتن آند در معرض آب، دی‌اکسید کربن و اکسیژن اسنوئک^۱ و همکاران [۲۳]، از سه گاز دی‌اکسید کربن، هیدروژن و بخار آب برای به گاز تبدیل کردن کربن رسوب کرده در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد استفاده کردند. آنها نشان دادند، نرخ حذف کربن در سه حالت اشاره شده متفاوت است و به نوع کربن رسوب کرده بستگی دارد. نوع کربن رسوب کرده، با توجه به اینکه ناشی از واکنش شکست متان باشد و یا حاصل از واکنش بودارد باشد، متفاوت است. تاکنکا^۲ و همکاران [۶۳] نشان دادند، که دی‌اکسید کربن یک واکنش‌دهنده مناسب برای حذف کربن می‌باشد. آنها برای کاتالیستهای

¹ Snoeck

² Takenka

مختلف بر پایه نیکل فرایند به گاز تبدیل کردن کربن را انجام دادند و نتیجه گرفته‌اند، که فیبرهای کربن موجود به‌طور کلی حذف نمی‌شوند، ولی سایز و طول آنها کاهش می‌یابد و با استفاده از دی‌اکسید کربن ۹۵ درصد اکتیویته کاتالیست بازیابی می‌شود. شکل (۱۹-۱) تصاویر SEM بدست آمده از حذف کربن بوسیله دی‌اکسید کربن را نشان می‌دهد.



شکل (۱۹-۱) تصاویر SEM مربوط به نشست کربن (a) بعد از نشست کربن و رسیدن نسبت کربن به نیکل به عدد ۲۰۰ (b) بعد از حذف کربن و رسیدن نسبت کربن به نیکل به مقدار ۱۵۰ (c) بعد از حذف کربن و رسیدن نسبت کربن به نیکل به مقدار ۱۰۰

در دو مطالعه دیگر سوبوتیک^۱ و همکارانش [۶۴،۶۵] نشان دادند، که که هیدروژن مرطوب و خشک بطور موثر قادر به حذف کربن رسوب کرده می‌باشند. در یک مطالعه تجربی، عملکرد سل در چگالی جریان کم و متوسط با استفاده از هیدروژن مرطوب بازیابی شد و بعد از ۲۴ ساعت کار با استفاده از هیدروژن خشک عملکرد آن در چگالی جریان بالا بازیابی شده است. نشست کربن نیز با استفاده از طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی^۲ و آنالیز گاز بررسی شد. در این مطالعات فرض شد، که در فرایند بازیابی نیکل اکسید می‌شود و به همین دلیل از هیدروژن خشک در چگالی جریان بالا برای احیا نیکلهای اکسید شده استفاده شده است. نتایج مطالعه قابل توجه بود، به‌طوری‌که عملکرد

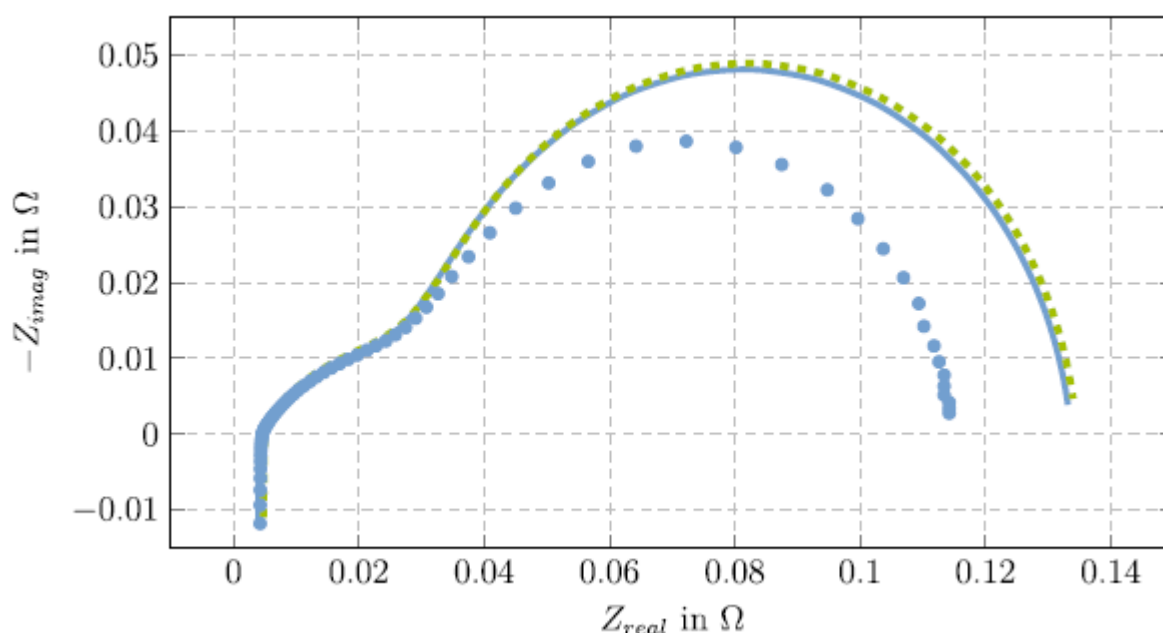
¹ Subotic

² Electrochemical Impedance Spectroscopy

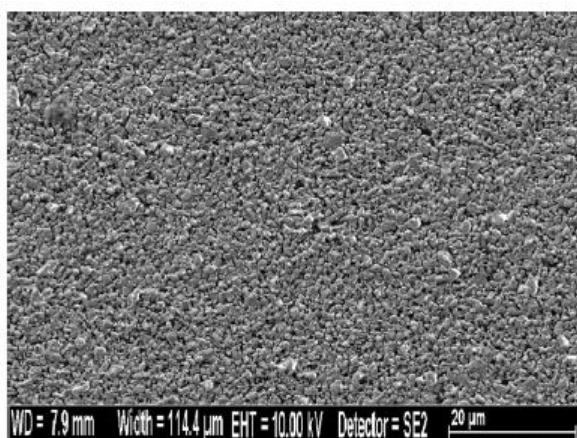
پیل سوختی به‌طور کامل بازیابی شد.

شکل (۲۰-۱) طیف امپدانس و شکل (۲۱-۱) تصاویر SEM بدست آمده قبل از نشست کربن و بعد از بازیابی را نشان می‌دهد [۶۴]. در شکل (۲۰-۱)، اندازه گیری های EIS نشان می‌دهد، نشست کربن به میزان قابل توجهی منجر به کاهش مقاومت پیل سوختی می‌شود، به طوری که Z_{real} از ۰/۱۳۷ به ۰/۱۱۸ اهم و Z_{imag} از ۰/۴۸۵ به ۰/۰۳۹ اهم می‌رسد. با استفاده از بازیابی، اندازه‌گیری نشان می‌دهد، که مقاومت‌ها به مقادیر قبل از نشست کربن می‌رسند.

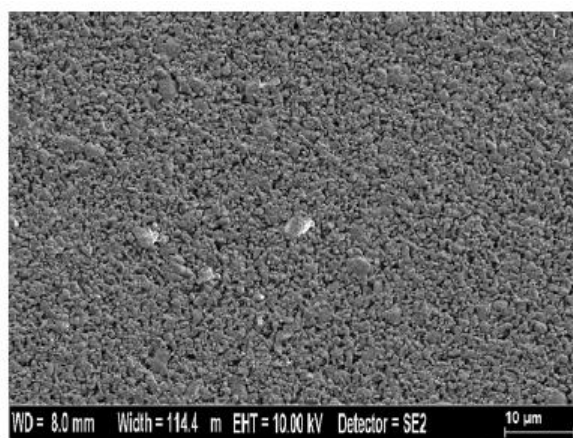
شکل (۲۱-۱) مورفولوژی سلول را پس از فرآیند بازسازی و مورفولوژی یک سلول مرجع را نشان می‌دهد، که فقط گرم، احیا و سپس سرد شده است. از آنجا که ساختار آند متخلخل و همگن است، هیچ تغییر قابل توجهی در تجزیه و تحلیل ریزساختار مشاهده نشده است و در نتیجه کربن نشست کرده بدون هیچ تاثیر مخربی بر ساختار آند حذف شده است.



شکل (۲۰-۱) طیف امپدانس برای سه حالت قبل از نشست کربن، بعد از نشست کربن و بعد از بازیابی [۶۴]



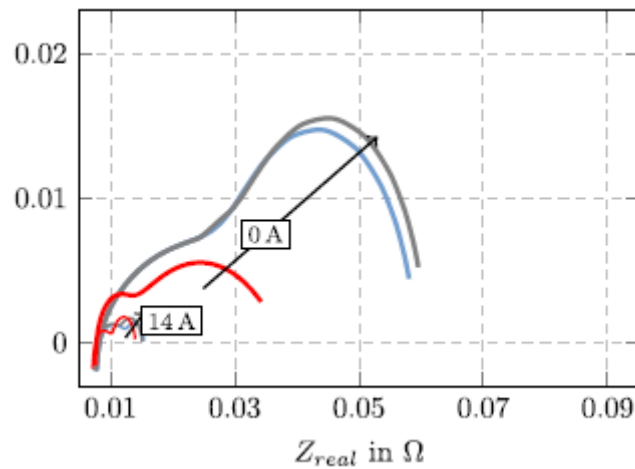
(a) Reference cell 20 μm



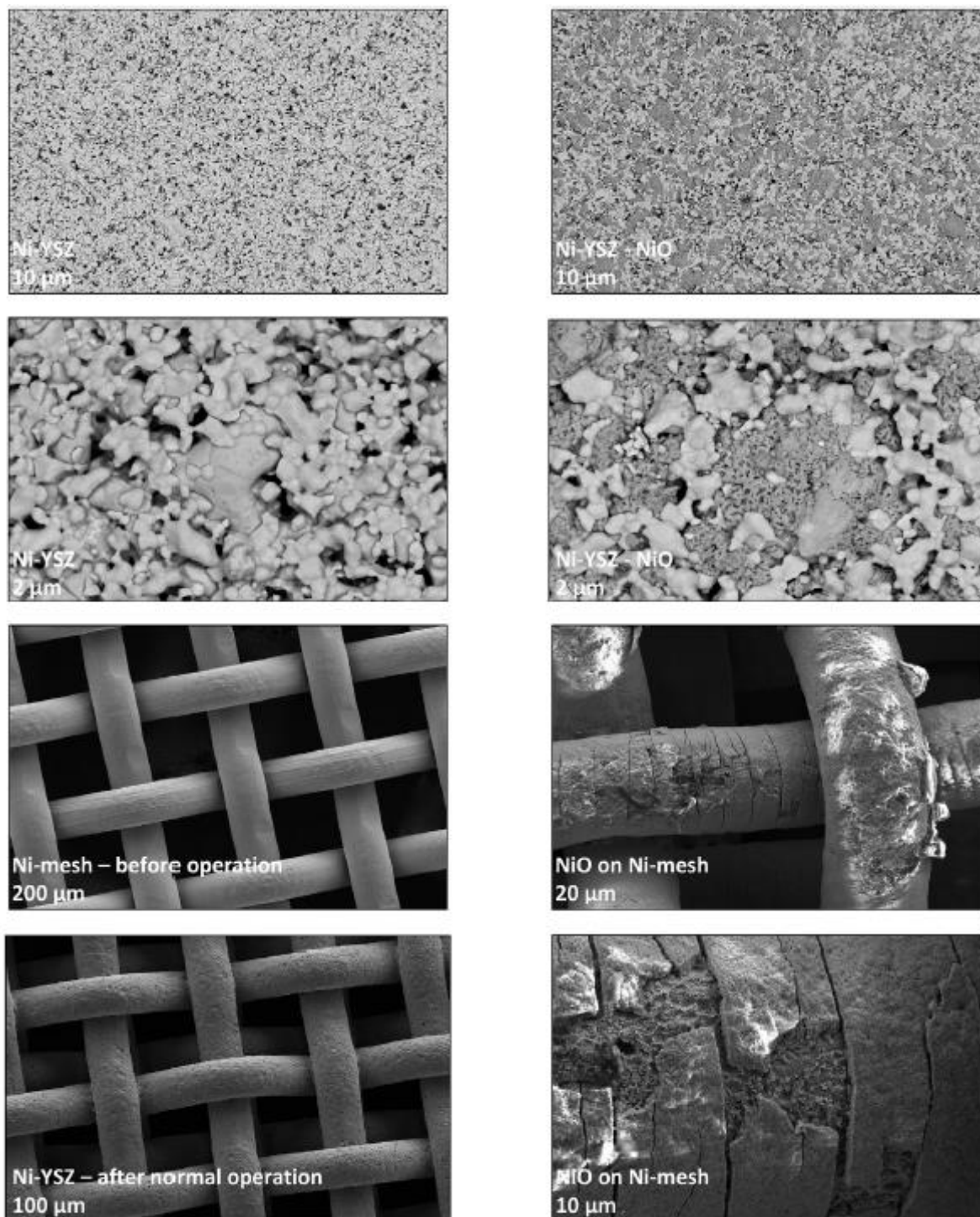
(b) Cell after regeneration 10 μm

شکل (۲۱-۱) مورفولوژی پیل سوختی در دو حالت بازیابی شده و بدون نشست کربن [۶۴] سوبوتیک و همکارانش [۶۵]، علاوه بر نشست کربن، اکسیداسیون نیکل را نیز مورد بررسی قرار دادند. آنها در این مطالعه بعد از فرآیند بازیابی، هوا نیز به سیستم افزودند. همانطور که در شکل (۲۲-۱) نشان داده شده است، تاثیر پذیری طیف امپدانس در این حالت بسیار بیشتر

از نشست کربن بوده است. این امر ناشی از اکسید شدن مجدد نیکل می‌باشد. شکل (۱-۲۳) این موضوع را بوضوح نشان می‌دهد.



شکل (۱-۲۲) طیف امپدانس برای سه حالت (خط آبی قبل از نشست کربن-خط طوسی بعد از نشست کربن-خط قرمز پس از اکسید شدن نیکل)
[۶۵]



شکل (۲۳-۱) تصاویر بدست آمده مربوط به کاتالیست نیکل در دو حالت اکسید شده و بدون اکسید [۶۵]

۷-۱- تاثیر نشست کربن بر عملکرد پیل سوختی اکسید جامد

تخریب و افت عملکرد ناشی از رسوب کربن در آند معمولاً به دو بخش برگشت پذیر و غیر قابل برگشت دسته بندی می شوند. تخریب برگشت پذیر به هر افت عملکردی گفته می شود، که می تواند به طور کامل یا جزئی از بین برود تا عملکرد پیل سوختی بازیابی شود. اما تخریب برگشت ناپذیر به هر تخریب دائمی عملکرد پیل سوختی گفته می شود، که با هیچ فرایندی در شرایط کار قابل ترمیم نیست. افت عملکرد در اثر رسوب کربن می تواند، ناشی از نتیجه انسداد *TPB*، افزایش امپدانس انتشار گاز یا از بین رفتن نیکل از شبکه رسانای الکتریکی به دلیل گرد و غبار فلز باشد. طبقه بندی این تخریب به عنوان برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر مستلزم مقایسه عملکرد الکتروشیمیایی قبل و بعد از رسوب کربن است. ویژگی های عملکردی پیل ها معمولاً با استفاده از ولتامتری و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (*EIS*) مورد مطالعه قرار می گیرند [۳۶، ۵۸، ۴۹].

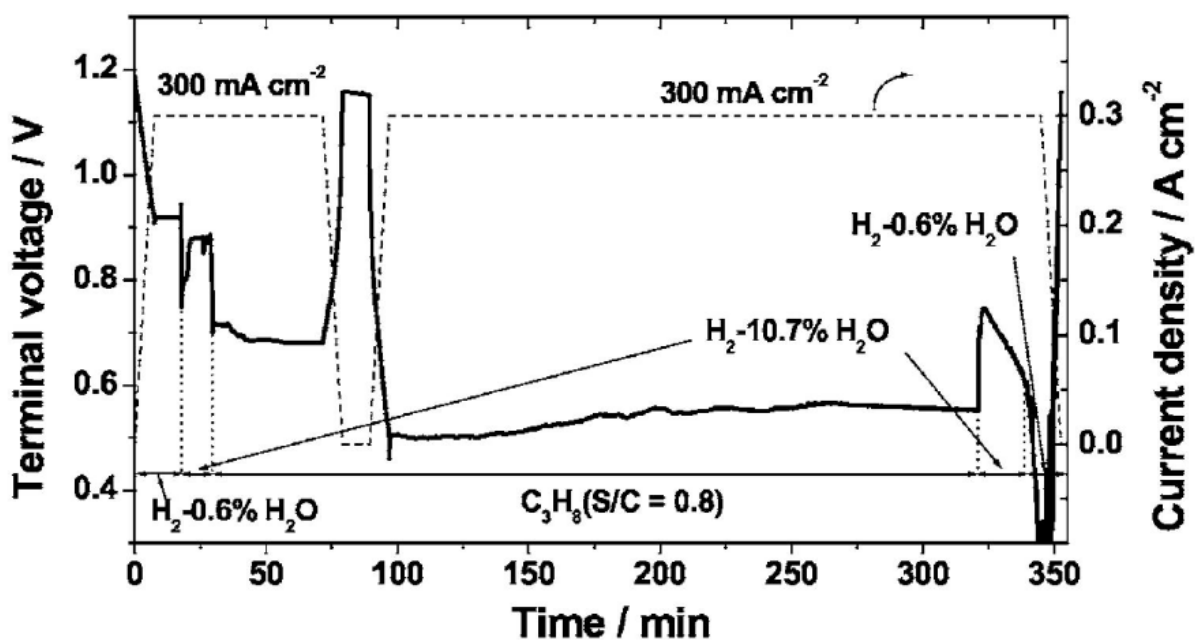
تاثیر چگالی جریان بر برگشت پذیری افت عملکرد ناشی از رسوب کربن در مطالعات مختلفی صورت گرفت [۱۶، ۶۶]. کوه^۱ و همکارانش [۱۶] پیل سوختی بر پایه آند که متشکل از *YSZ/LSM/YSZ/Ni-YSZ* می باشد، را تهیه کردند. سپس عملکرد پیل سوختی با استفاده از *EIS* را در ولتاژ مدار باز مشخص کردند. سوخت مصرفی پیل سوختی در این مطالعه متان مرطوب بوده است. چگالی جریان ابتدا برابر با ۲۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع بوده است، سپس این مقدار به مدت ۱۰۰ دقیقه به صفر می رسد و سپس به مدت ۱۰۰ دقیقه مجدداً برابر با ۲۰۰ میلی آمپر بر متر مربع می رسد. طیف امپدانس برای هر چرخه در شکل (۱۹-) نشان داده شده است. نتیجه بدست آمده نشان می دهد، که طیف تقریباً به طور کامل پس از افزایش جریان به حالت اولیه برگشته است.

به طور مشابه نیتروژن خشک نیز می تواند عملکرد سلول را بازگرداند [۶]. پیل سوختی *Cu-Ceria* برای استفاده از هیدروکربن های سنگین از جمله سوخت دیزل و تولوئن مورد آزمایش قرار گرفت. بر اساس نتایج بدست آمده عملکرد پیل سوختی پس از ۲ ساعت کار با سوخت دیزل کاهش یافت و قیر روی دیواره های جانبی لوله آلومینا مشاهده شد. ۱ ساعت کار با نیتروژن خشک در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد عملکرد را بازگرداند و قیر از دیواره ها برداشته شدند، که می تواند ناشی از اکسید شدن باقیمانده در منبع نیتروژن باشد.

اما افزایش بار پیل سوختی همواره کربن رسوب شده را حذف نمی کند. لیدا^۲ و همکارانش [۲] یک پیل سوختی که آند آن از جنس *Ni / YSZ* بوده است، با سوخت پروپان و با نسبت بخار به کربن ۰/۸ تحت بار با چگالی جریان ۳۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع قرار دادند، سپس چگالی جریان را به صفر رساندند و در ادامه مجدداً چگالی جریان را به ۳۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع افزایش دادند. حتی پس از نگه داشتن پیل سوختی در این چگالی جریان برای بیش از ۲۰۰ دقیقه، ولتاژ سلول به سطح قبل از ۱۰ دقیقه شرایط *OCV* بازنگشت. تخریب غیرقابل برگشت را می توان در شکل (۱-۲۴) مشاهده کرد.

¹ Koh

² Lida



شکل (۲۴-۱) عدم بازیابی عملکرد پیل سوختی پس از کار در چگالی جریان ۳۰۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع به مدت ۳۰۰ دقیقه

فصل ۲:

فرایندها و سینتیکهای مرتبط

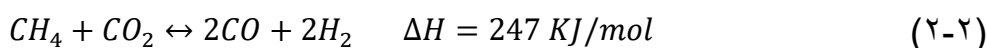
۱-۲- مقدمه

پیل‌های سوختی اکسید جامد مانند سایر انواع پیل سوختی از سه جزء کاتد، الکترولیت و آند تشکیل می‌گردد. ترکیبات متداول مورد استفاده در ساخت اجزاء این پیل‌های سوختی به ترتیب عبارتند از: YSZ ، LSM و $Ni-YSZ$. در ساخت آند از سرمته^۱ (ترکیب سرامیک-فلز) $Ni-YSZ$ استفاده می‌شود، که یکی از مهم‌ترین نقاط قوت پیل‌های سوختی اکسید جامد می‌باشد، چرا که امکان به کارگیری انواع سوخت را به صورت رفرمینگ داخلی در آند فراهم می‌آورد [۶۷-۶۹]. این مزیت منحصر به فرد، امکان مصرف انواع سوخت مانند انواع هیدروکربن‌ها (گاز طبیعی، بیوگاز و ...) و انواع الکل‌ها (متانول، اتانول و ...) را در این پیل‌های سوختی فراهم می‌کند. به طور کلی و به منظور استفاده از سوخت‌هایی غیر از هیدروژن در پیل‌های سوختی، سوخت در سیستمی مجزا و خارج از مجموعه پیل سوختی به نام رفرمر^۲ و طی واکنش‌هایی موسوم به رفرمینگ^۳ ابتدا به هیدروژن و مونوکسیدکربن تبدیل می‌شود و سپس گاز سنتز حاصل به پیل / استک تزریق می‌گردد. این فرآیند رفرمینگ خارجی^۴ نام دارد. اما چنانچه واکنش‌های مذکور در داخل مجموعه پیل سوختی انجام گیرد، آن را رفرمینگ داخلی^۵ نامند. رفرمینگ داخلی خود به دو صورت رفرمینگ داخلی غیر مستقیم (IIR)^۶ و رفرمینگ داخلی مستقیم (DIR)^۷ می‌باشد [۶۸]. در رفرمینگ داخلی غیر مستقیم، رفرمینگ در واحد رفرمر داخل سیستم اما مجزا از پیل / استک و در تماس حرارتی^۸ نزدیک با آند قرار دارد؛ دلیل این امر امکان استفاده مستقیم از گرمای آزاد شده از پیل / استک $SOFC$ می‌باشد. در رفرمینگ داخلی مستقیم، سوخت مستقیماً به داخل آند $SOFC$ تزریق و در آن جا واکنش رفرمینگ انجام می‌گردد [۶۷، ۶۸]. رفرمینگ داخلی مستقیم موجب کاهش هزینه‌ها و پیچیدگی اجزای جانبی (BoP)^۹ سیستم می‌شود. فرایندهایی که با استفاده از آنها متان تبدیل به گاز سنتز می‌شود، بر اساس نوع واکنش دهنده به سه بخش تقسیم می‌شوند، که عبارتند از:

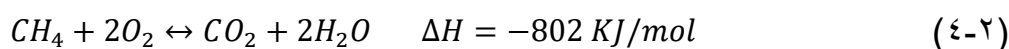
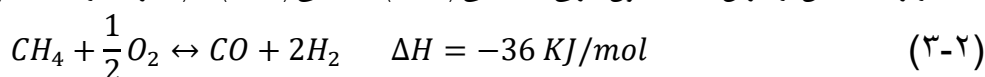
۱- رفرمینگ با بخار آب (MSR)^{۱۰} که رفرمینگ تر نیز نامیده می‌شود (رابطه (۱-۲)). طی این واکنش متان با بخار آب واکنش می‌دهد و گاز سنتز تولید می‌گردد [۷۰].



۲- رفرمینگ متان با دی‌اکسید کربن که به رفرمینگ خشک (DR)^{۱۱} مشهور است (رابطه (۲-۲)). [۷۱].



۳- رفرمینگ متان از طریق اکسیداسیون جزئی کاتالستی (POx)^{۱۲} یا کلی (TOx)^{۱۳} (به ترتیب رابطه‌های (۳-۲) و (۴-۲)). [۷۱].



¹ Cermet

² Reformer

³ Reforming

⁴ External Reforming

⁵ Internal Reforming

⁶ Indirect Internal Reforming

⁷ Direct Internal Reforming

⁸ Thermal contact

⁹ Balance of Plant

¹⁰ Methane Steam Reforming

¹¹ Dry Reforming

¹² Partial Oxidation

¹³ Total Oxidation

۲-۲- رفرمینگ متان با بخار آب (SMR)

یکی از مزایای رفرمینگ داخلی با بخار آب، امکان استفاده مستقیم از آن بخش از گرمای تولید شده ناشی از واکنش‌های الکتروشیمیایی و مقاومت اهمی برای تأمین انرژی واکنش‌های گرماگیر رفرمینگ در پیل می‌باشد. بنابراین، گرمای کم‌تری برای خنک کردن پیل و یا استک پیل‌های سوختی اکسید جامد مورد نیاز خواهد بود. این امر موجب کاهش هزینه‌های تجهیزاتی و عملیاتی در بهره‌برداری از سیستم می‌گردد. انجام واکنش‌های گرماگیر رفرمینگ به همراه انجام واکنش‌های گرمازا الکتروشیمیایی، به معنی وجود گرادیان‌ها دمایی بزرگ‌تر نسبت به پیل‌های سوختی اکسید جامد مبتنی بر هیدروژن خالص می‌باشد. با کاهش نرخ واکنش‌های رفرمینگ و مصرف تدریجی متان و گرما و تولید هیدروژن در پیل، می‌توان گرادیان‌های دمایی و غلظت را به طور معناداری کاهش داد [۶۹]. با این حال، این امر نیازمند دانش کاملی از سینتیک واکنش‌های رفرمینگ بخار آب می‌باشد تا بتوان شرایط کارکردی را به طور مناسبی تنظیم نمود.

سینتیک واکنش رفرمینگ بخار آب برای کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل به ویژه در راکتور کاتالیستی به صورت گسترده‌ای مورد بررسی و مطالعه بوده است. با این حال، این مطالعات و بررسی‌ها در شرایط یا برای موادی به غیر از Ni-YSZ آند پیل‌های سوختی اکسید جامد انجام پذیرفته است. کاتالیست مورد استفاده در آند پیل‌های سوختی اکسید جامد از کاتالیست‌های تجاری به کار رفته در صنعت متفاوت است، هر چند که نیکل بخش اصلی جزء کاتالیستی پیل‌های سوختی اکسید جامد است و در عین حال یکی از کاتالیست‌های صنعتی مشهور و پرکاربرد می‌باشد. بر خلاف کاتالیست‌های مورد استفاده در رفرمرهای صنعتی، میزان نیکل و اندازه ذرات آن در آند پیل‌های سوختی اکسید جامد بسیار بیش‌تر است، که به دلیل حصول اطمینان از هدایت الکتریکی بالای مورد نظر آند می‌باشد. علاوه بر این، هندسه و شرایط عملیاتی آن هم متفاوت می‌باشد. ضخامت کم آند، دمای عملکردی $600-1000^{\circ}\text{C}$ ، نسبت بخار به کربن^۱ بالا به دلیل انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی و بازه فشاری در حدود ۱-۱۵ bar از جمله این تفاوت‌ها می‌باشد. به صورت تئوریک، فشار بالا می‌تواند مفید باشد و یک مزیت تلقی گردد. چرا که موجب افزایش ولتاژ پیل و بهبود سینتیک الکترودها می‌گردد. اما این امر در عمل مشکل و تا حدودی غیر ممکن می‌باشد؛ این محدودیت ناشی از ساختار ترد پیل و آب‌بندهای^۲ به کار رفته در آن می‌باشد، که باعث می‌شود پیل سوختی نتواند اختلاف فشارهای بالا را تحمل نماید.

دانش گسترده حاصل از فرآیند رفرمینگ صنعتی با بخار آب می‌تواند در فرآیند رفرمینگ بخار آب در پیل‌های سوختی اکسید جامد مورد بهره‌برداری قرار گیرد. اما علی‌رغم این که از نیکل به عنوان کاتالیست در هر دو فرآیند استفاده می‌شود، توضیحات بالا نشان می‌دهد، که ماده پایه^۳ و ساختار کاتالیست، در آن‌ها مشابه و یکسان نمی‌باشد. این بدان معنا است که دانش بدست آمده از فرآیند صنعتی رفرمینگ بخار الزاماً قابل کاربرد مستقیم در رفرمینگ بخار آب در پیل‌های سوختی اکسید جامد نمی‌باشد [۶۹]. یکی از موارد مهم و اصلی در رفرمینگ داخلی متان با بخار آب در دماهای عملیاتی پیل‌های سوختی اکسید جامد این است، که سرعت واکنش رفرمینگ بسیار سریع‌تر از واکنش‌های الکتروشیمیایی است. این امر اساساً به علت میزان بالای نیکل در سرمت Ni-YSZ آند پیل‌های سوختی اکسید جامد می‌باشد، که نه تنها برای هدایت الکتریکی ضروری است، بلکه تعداد زیادی سایت کاتالیستی^۴ برای انجام فرایند رفرمینگ را نیز ایجاد می‌کند.

همانطور که اشاره شد، واکنش رفرمینگ بخار فرآیندی گرماگیر است که انرژی مصرف می‌کند در حالی که واکنش‌های الکتروشیمیایی گرمازا بوده و انرژی تولید می‌کنند. از آن جایی که واکنش رفرمینگ بخار آب دارای نرخ بالاتر بوده و سریع‌تر صورت می‌گیرد، نتیجه این فرآیند، سرمایش در ورودی سوخت و گرمایش در خروجی آن می‌باشد. این امر باعث ایجاد گرادیان‌های دمایی بزرگ و در نتیجه تنش‌های حرارتی و افت بازدهی پیل / استک می‌گردد. در نتیجه برخلاف آن چه در بررسی واکنش‌های کاتالیستی معمول است، هدف در بهینه‌سازی فرآیند رفرمینگ داخلی با بخار آب، کاهش نرخ واکنش می‌باشد، در حالی که می‌بایست هدایت الکتریکی بالا و واکنش‌پذیری بالای واکنش‌های الکتروشیمیایی حفظ گردد [۶۹]. روش‌های مورد استفاده در رفرمینگ صنعتی با بخار آب می‌تواند برای تغییر نرخ واکنش در پیل‌های سوختی اکسید جامد نیز به کار آید. با این حال، اهداف در دو سیستم با یکدیگر در تضاد هستند؛ در رفرمینگ صنعتی نیاز به بالا

¹ Steam to Carbon Ratio

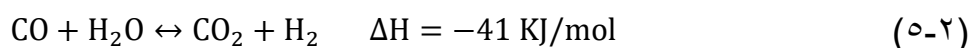
² Sealant

³ Support

⁴ Catalytic Sites

بودن نرخ این واکنشها می‌باشد، در حالی که در پیل‌های سوختی اکسید جامد نیاز به کاهش این نرخ می‌باشد. چالش اصلی در این زمینه برای سیستم‌های رفرمینگ صنعتی، جلوگیری از کاهش اکتیویته^۱ از طریق به حداقل رساندن زینترینگ و کاهش تشکیل و رسوب کربن و مسمومیت با گوگرد می‌باشد.

طی فرآیند رفرمینگ داخلی با بخار آب در آند پیل‌های سوختی اکسید جامد، متان و بخار آب طبق واکنش (۲-۱) با هم واکنش می‌کنند، که طی آن هیدروژن و مونوکسید کربن تولید می‌شود. مونوکسید کربن تولید شده نیز با بخار آب موجود در سیستم وارد واکنشی به نام انتقال آب-گاز^۲ (WGS) می‌گردد و هیدروژن و دی‌اکسید کربن تولید می‌کند [۷۰، ۷۱].



در بعضی از مطالعات واکنش انتقال آب-گاز در حالت تعادل فرض می‌شود، چرا که نرخ آن بسیار بیش‌تر از واکنش رفرمینگ با بخار می‌باشد [۶۸-۷۱]. برهم‌کنش میان واکنش‌های رفرمینگ با بخار و انتقال آب-گاز و واکنش‌های الکتروشیمیایی با نرخ‌های متفاوت یکی از موضوعات اصلی مورد تحقیق در زمینه رفرمینگ بخار آب در آند پیل‌های سوختی اکسید جامد است. رفرمینگ با بخار یک واکنش گرماگیر است، در حالی که واکنش انتقال آب-گاز واکنش کمی گرمازا است. به علت تفاوت در نرخ واکنش و ترمودینامیک واکنش رفرمینگ با بخار و واکنش‌های الکتروشیمیایی هیدروژن، گرادیان‌های دمایی نامطلوبی در آند شکل می‌گیرد، که می‌تواند به افت/تخریب عملکرد پیل سوختی منجر گردد. هدف اصلی در زمینه بهینه‌سازی عملکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد با رفرمینگ داخلی بخار آب، کاهش این گرادیان‌های دمایی نامطلوب در پیل/استک می‌باشد.

یک گام مهم برای کاهش گرادیان‌های دمایی داخل آند پیل‌های سوختی اکسید جامد با سوخت متان یا گاز طبیعی، بهبود دانش در مورد سینتیک واکنش رفرمینگ با بخار در شرایط عملیاتی مثلاً تحت اثر جریان می‌باشد. سینتیک واکنش رفرمینگ با بخار برای کاتالیست نیکل به طور گسترده‌ای مورد مطالعه و بررسی تجربی قرار گرفته است، به ویژه با استفاده از رآکتورها^۳ و بسترهای کاتالیستی^۴ [۷۲، ۷۳]. از یک دهه قبل، تحقیقات تجربی نیز بر روی سینتیک واکنش رفرمینگ با بخار در آند پیل‌های سوختی اکسید جامد صورت پذیرفته است. اطلاعات جامعی در این زمینه در مراجع [۷۴-۷۶]. هم‌پوشانی گسترده‌ای میان کاربرد نرخ واکنش رفرمینگ با بخار در مطالعات کاتالیست صنعتی و سرمت آند پیل‌های سوختی اکسید جامد وجود دارد. با این حال، یک جنبه مهم که می‌بایست به خاطر سپرد، این است، که در یک سرمت Ni-YSZ، فاز سرامیکی YSZ یک هادی یون اکسیژن است، در حالی که در کاتالیست‌های صنعتی فاز سرامیکی (مانند آلومینا) فقط به عنوان پایه کاتالیست عمل می‌کند و مورد فوق برای آن مطرح نیست. مضافاً این که سرمت آند پیل‌های سوختی اکسید جامد از ساختاری متخلخل برخوردار است در حالی که در یک بستر کاتالیستی این گونه نیست. بنابراین برای بهبود عملکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد با رفرمینگ با بخار و رسیدن به فهم کاملی از آن، آزمایش‌ها و مطالعات تجربی بیش‌تری برای سرمت، پیل و استک تحت شرایط عملیاتی، ضروری است.

۲-۲-۲- سینتیک واکنش رفرمینگ بخار در آند پیل‌های سوختی اکسید جامد [۲]

سینتیک واکنش رفرمینگ با بخار بر اساس نوع بیان^۵ نرخ واکنش به سه دسته تقسیم می‌گردد:

- سینتیک کلی لانگمویر-هینشلوود^۶ (LH)

¹ Activity

² Water-Gas-Shift

³ Catalytic Reactors

⁴ Catalytic Beds

⁵ Expression

⁶ Langmuir-Hinshelwood

- واکنش مرتبه اول (FO)^۱
- قانون توان (PL)^۲

۳-۲-۲- سینتیک کلی لانگمویر-هینشلوود

این روش جزء روش‌های کلاسیک محاسبه نرخ و ثابت تعادل واکنش‌های کاتالیستی از جمله واکنش‌های رفرمینگ می‌باشد، که از واکنش گونه‌های سطحی بدست می‌آید [۶۹]. در واقع در این جا با استفاده از پارامترهای جذب^۳ و دفع سطحی^۴، بیان نرخ واکنش فرموله می‌گردد [۷۷]. در این جا از مکانیزم کلاسیک که اولین بار توسط ژو^۵ و فرمنت^۶ ارائه گردید، استفاده می‌شود. در این مکانیزم، فرض بر این است، که همه واکنش‌دهنده جذب سطح کاتالیست می‌شوند و واکنش بین گونه‌های کربن و اکسیژن جذب سطحی شده، گام تعیین کننده نرخ واکنش^۷ می‌باشد (واکنش‌های زیر):



آن‌ها از این مطلب نتیجه‌گیری کردند، که نرخ واکنش به فشار جزئی متان، بخار آب و هیدروژن وابسته است و رابطه (۹-۲) را ارائه دادند:

$$r = \frac{k P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^{2.5} Z^2} \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (9-2)$$

که در آن k ثابت نرخ واکنش، K ثابت تعادل، Z و Q نیز به ترتیب با روابط (۱۰-۲) و (۱۱-۲) بدست می‌آیند: (Q در واقع نسبت تقسیم حاصلضرب غلظت محصولات واکنش به حاصلضرب غلظت واکنش‌دهنده‌ها می‌باشد).

$$Z = 1 + K_{ad,\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{ad,\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{ad,\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + \frac{K_{ad,\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \quad (10-2)$$

$$Q = \frac{\prod P_{\text{products}}}{\prod P_{\text{reactants}}} \quad (11-2)$$

عبارت Q که در برخی از محاسبات سینتیکی مشاهده می‌گردد، به حالت تعادل واکنش برگشت^۸ مربوط می‌شود. نشان داده شده است که جذب سطحی تجزیه‌ای^۹ متان یک گام محدود کننده نرخ واکنش یا همان گام تعیین کننده نرخ واکنش^{۱۰} (مرحله ۱ از مراحل یازده‌گانه جدول (۱-۲)) می‌باشد. این امر به مدل زیر برای واکنش‌های مقدماتی^{۱۱} منجر

¹ First Order

² Power Law

³ Adsorption

⁴ Desorption

⁵ Xu

⁶ Froment

⁷ Rate Determining Step

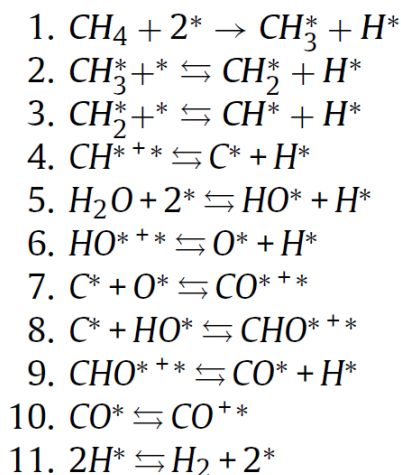
⁸ Backward Reaction

⁹ Dissociative Adsorption

¹⁰ Rate Determining Step

¹¹ Elementary Reactions

گردید، که امروزه غالباً از آن‌ها در استحصال بیان سینتیکی رفرمینگ بخار استفاده می‌شود [۶۹].
جدول (۱-۲) مراحل یازده‌گانه رفرمینگ بخار متان [۶۹]



به طور کلی بر سر این موضوع که واکنش مرحله (۱) یک گام تعیین کننده نرخ واکنش است، توافق وجود دارد، اما برعکس بر سر این که واکنش‌های مراحل (۵) و (۷) نیز بایستی به عنوان گام محدود کننده نرخ واکنش محسوب گردند، اختلاف گسترده‌ای مشاهده می‌شود.

۴-۲-۲- سینتیک مرتبه اول برای متان

معادلات سینتیکی در این حالت با در نظر گرفتن جذب سطحی تجزیه‌ای متان به عنوان تنها گام تعیین کننده نرخ واکنش، به یک رابطه مرتبه اول تبدیل می‌شود، که تنها به فشار جزئی متان وابسته است [۷۷]. در واقع فرض بر این است که سطح با سایر جاذب‌های سطحی^۱ پوشانده نمی‌شود. این فرض برای دماهای بالا و فشار پایین صدق می‌کند و از آن جایی که این شرایط به طور معمول در آزمایش‌های طراحی شده برای بررسی معادلات سینتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد، این نوع از بیان سینتیکی توجهات زیادی را به خود معطوف داشته است. در این راستا وی^۲ و ایگلسیا^۳ در نتیجه مطالعات و بررسی‌های خود در زمینه رفرمینگ بخار برای انواع کاتالیست‌های فلزی از جمله نیکل [۷۸-۸۲] که بر روی بستر کاتالیستی انجام گرفته است، رابطه (۲-۱۲) را ارائه کردند:

$$r_n = r_f \left(1 - \frac{Q_{sr}}{K_{sr}}\right) \quad (2-12)$$

که در آن r_n نرخ خالص تبدیل متان^۴، r_f نرخ واکنش رفت^۵، K_{sr} ثابت تعادل واکنش رفرمینگ بخار می‌باشند و Q_{sr} نیز از رابطه (۱-۱۰) بدست می‌آید. در این مطالعه نتیجه شده است، که نرخ واکنش رفت برای متان از نوع مرتبه اول بوده است و مستقل از غلظت آب و دی‌اکسید کربن می‌باشد. در نتیجه، نرخ واکنش به معادله ساده‌ای به صورت رابطه (۲-۱۳) تبدیل می‌شود:

¹ Adsorbent

² Wei

³ Iglesia

⁴ Net CH₄ Conversion Rate

⁵ Forward

$$r_f = kP_{CH_4} \quad (۱۳-۲)$$

در این مطالعه همچنین برخی از مراحل مقدماتی واکنش‌های رفرمینگ بخار و انتقال آب-گاز^۱ با ردیابی ایزوتوپی^۱، مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد، که همه این مراحل در شبه-تعادل^۲ قرار دارند و فعال‌سازی^۳ اولین پیوند کربن با هیدروژن (واکنش مرحله ۱ از جدول (۱-۲)) گام تعیین کننده نرخ واکنش می‌باشد. این امر به یک بیان مرتبه اول برای رفرمینگ بخار و واکنش‌های انتقال آب-گاز و تشکیل / تجزیه هیدروژن منجر گردید.

عبارت مرتبه اول برای رفرمینگ داخلی با بخار آب برای Ni-YSZ در مطالعه دیگری [۸۳] گزارش گردیده است و نتایج بدست آمده از آن با نتایج وی و ایگلستیا [۱] مطابقت دارد؛ اما برای نرخ کل واکنش رفرمینگ بخار رابطه‌ای ارائه نشده است.

۵-۲-۲- قانون توان

در این روش سینتیک واکنش‌ها به صورت یک توصیف، مستقل از مراحل مقدماتی صورت می‌گیرد [۶۹]. در واقع در حالت توانی، با عدم لحاظ مکانیزم واکنش و مراحل مقدماتی آن، تحلیل سینتیک واکنش ساده‌سازی می‌شود [۷۷]. رابطه (۱۴-۲) یک نوع بیان سینتیکی قانون توان برای واکنش رفرمینگ متان در آند پیل سوختی اکسید جامد می‌باشد [۶۹].

$$-r_{CH_4} = kP_{CH_4}^\alpha P_{H_2O}^\beta P_{H_2}^\gamma P_{CO_2}^\delta P_{CO}^\lambda \quad (۱۴-۲)$$

که در آن k ثابت نرخ و $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \lambda$ مرتبه واکنش^۴ هستند، که از طریق بررسی‌ها و آزمایش‌های تجربی تعیین می‌گردند و به همین دلیل در مطالعات مختلف، مقادیر متفاوتی برای آن‌ها بدست آمده و گزارش شده است. همچنین γ, δ و λ اغلب نزدیک به صفر هستند و در نتیجه رابطه فوق را می‌توان به صورت رابطه ساده شده (۱۵-۲) بیان می‌شود [۷۷].

$$-r_{CH_4} = kP_{CH_4}^\alpha P_{H_2O}^\beta \quad (۱۵-۲)$$

به طور کلی k خود تابعی از دما است و از رابطه (۱۶-۲) بدست می‌آید:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (۱۶-۲)$$

که در آن k_0 ضریب پیش‌نمایی^۵، R ثابت جهانی گازها و T دمای کاری به کلون می‌باشد. E_a نیز انرژی فعال‌سازی است، که می‌توان آن را از طریق رسم آرنیوسی^۶ معادله لگاریتمی رابطه (۱۷-۲) و از شیب منحنی، بدست آورد [۷۷].

$$\ln(k) = \frac{-E_a}{RT} \cdot \frac{1}{T} + \ln(k_0) \quad (۱۷-۲)$$

در حالت غیرتعادلی، برای واکنش‌های رفت و برگشت در رفرمینگ با بخار و انتقال آب-گاز، ثولبت نرخ واکنش‌های رفت و برگشت را به ترتیب با $k_f (k^+)$ و $k_b (k^-)$ نشان می‌دهند؛ به عنوان مثال برای واکنش رفت رفرمینگ با بخار از $k_{rf} (k_r^+)$ و برای حالت برگشت همان واکنش از $k_{rb} (k_r^-)$ استفاده می‌کنند. برای واکنش‌های رفت و

¹ Isotopic tracing

² Quasi-Equilibrium

³ Activation

⁴ Reaction Order

⁵ Pre-Exponential Factor

⁶ Arrhenius

برگشت انتقال آب-گاز این ضرایب به ترتیب به صورت k_{sf}^+ و k_{sb}^- خواهد بود. ثوابت نرخ واکنش‌های رفت و برگشت به صورت رابطه (۱۸-۲) با ثابت تعادل واکنش ارتباط دارند:

$$K_{eq} = \frac{k^+}{k^-} \quad (۱۸-۲)$$

جدول (۲-۱) خلاصه‌ای از مطالعات سینتیکی در مورد سینتیک واکنش رفرمینگ داخلی با بخار آب در سرمتهای مبتنی بر نیکل را ارائه می‌دهد. معادله نرخ واکنش فرض شده طی مطالعات مذکور و نوع آن به همراه پارامترهای عملیاتی مهمی چون دمای پیل سوختی، نسبت بخار به کربن (S/C) و چگالی جریان در جدول فوق‌الذکر فهرست شده‌اند. این جدول، بوضوح نشان می‌دهد، که پارامترهای سینتیکی گزارش شده (انرژی فعال‌سازی Ea، فاکتور پیش‌نمایی، مرتبه‌های واکنش) به طور معناداری با هم تفاوت دارند و بنابراین رسیدن به اجماع مشخصی در این زمینه چالش‌برانگیز است. نکته مهمی که بایستی به خاطر داشت این است که مقایسه نتایج و پارامترهای مذکور با یکدیگر بر اساس کمیت آن‌ها، کار صحیحی نیست چرا که این نتایج از آزمایش‌هایی با شرایط عملیاتی، بسترهای آزمایش و هندسه پیل سوختی متفاوت بدست آمده‌اند. همچنین خلاصه‌ای از مطالعات صورت گرفته در زمینه استحصال روابط سینتیکی مربوط به نرخ واکنش رفرمینگ متان با بخار برای سرمته Ni-YSZ آند پیل سوختی اکسید جامد در جدول (۱-۳) جمع‌آوری و ارائه شده است.

جدول (۲-۲) خلاصه‌ای از مطالعات سینتیکی در مورد سینتیک واکنش رفرمینگ داخلی با بخار آب در سرمتهای مبتنی بر نیکل آند SOFC [۷۷,۸۴]

Material/ configuration	Type of kinetic rate expression	Rate expression	Temperature range °C	S/C ratio	Current density (A(m ²) ⁻¹)	Kinetic parameters
Ni-YSZ-CeO2 anode	LH	$r_{CH_4} = \frac{K1.K2.K3.p_{CH_4}.p_{H_2O}}{(1+K2.p_{CH_4}+K3.p_{H_2O})^2}$	700–1000	2–8	6000	$E_a = 18 \text{ kJ mol}^{-1}$
Ni-ZrO2 cermet	FO	$r_{CH_4} = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \left(1 - \frac{p_{CO}.p_{H_2}^3}{p_{CH_4}.p_{H_2O}.K_p}\right) p_{CH_4}$	700–940	2.6–8	–	$k_0 = 4274 \text{ mol (s-m}^2\text{-bar)}^{-1}$ $E_a = 82 \text{ kJ mol}^{-1}$
Ni cermet	PL	$r_{CH_4} = k.(p_{CH_4})^{1.25}$	960	3	–	$k = 2.4 \text{ e-}3 \text{ mol.s}^{-1}.\text{atm}^{-1.25}$
Ni-YSZ cermet	FO	$r_{CH_4} = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot p_{CH_4} (p_{H_2O})^\alpha$	800–1000	2–7.4	–	$E_a = 98.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\alpha = -1.25$
Ni-GDC and Au- Ni-GDC anode	LH	$r_{CH_4} = \frac{k_a \cdot p_{CH_4}}{1 + k \left(\frac{p_{CH_4}}{p_{H_2O}}\right)}$	800–900	0.25,1	2500	$E_a = 96-117 \text{ kJ mol}^{-1}$ $k_a = 15-45\text{e-}06$, $k = 0.23$
Ni-YSZ anode	LH	$r_{CH_4} = \frac{k.p_{CH_4}}{\left(1 + K_H.p_{H_2}^{0.5} + K_S \cdot \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2}$	700–1000	1–7	–	$E_a = 135 \text{ kJ mol}^{-1}$ $k_0 = 21 \text{ mol (s-cm}^2\text{-bar)}^{-1}$
Ni-ZrO2-CeO2 electrode	FO	$r_{CH_4} = k.p_{CH_4}$	800–850	2–4	147	$E_a = 163 \text{ kJ mol}^{-1}$
Ni-YSZ cermet film	LH	$r_{CH_4} = k_{ad} \cdot p_{CH_4} \cdot \left(1 - \frac{k_{ad}}{k_r \cdot K_{H_2O}} \cdot \frac{p_{H_2} \cdot p_{CH_4}}{p_{H_2O}}\right)$	800–900	0.2 –10	–	$E_a = 230 \text{ kJ mol}^{-1}$
Ni-YSZ anode	PL	$r_{CH_4} = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot p_{CH_4}^\alpha \cdot p_{H_2O}^\beta$	854–907	1.4 –3.0	–	$\alpha = 0.85$, $\beta = -0.35$ $E_a = 95 \text{ kJ mol}^{-1}$
Ni-CGO and Ni- YSZ anodes	PL	$r_{CH_4} = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot p_{CH_4}^n \cdot p_{H_2O}^m$	800,950	0–3	–	$k_0 = 4.05\text{e-}05 \text{ mol (s-m}^2\text{-Pa}^{1.19})^{-1}$ $E_a = 26.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $m = 0$, $n = 1.19$
Ni-GDC anode	PL	$r_{CH_4} = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot p_{CH_4}^{\alpha_{CH_4}} \cdot p_{H_2O}^{\alpha_{H_2O}}$	700–750	1.5 –2.45	1000	$E_a = 63-88 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\alpha_{CH_4} = 0.7$, $\alpha_{H_2O} = -0.08$

جدول (۳-۲) خلاصه‌ای بر مطالعات صورت گرفته در زمینه استحصال روابط سینتیکی مربوط به نرخ واکنش رفرمینگ بخار متان برای سرامت Ni-YSZ آند SOFC [۸۵،۸۶]

ردیف	نوع واکنش	واکنش	نرخ واکنش	ثابت تعادل
۱	MSR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$R_1 = \frac{k_1}{P_{\text{H}_2}} \left(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{K_1} \right) \text{DEN}^{-2}$ $\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$	$\ln(K_1) = -[z(z(0.2513 \times z - 0.3665) - 0.58101) + 27.1337] - 3.2770$ $z = 1000/T - 1$ $^* (\text{bar})$
	WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$R_2 = \frac{k_2}{P_{\text{H}_2}} \left(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_2} \right) \text{DEN}^{-2}$ $\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$	$\ln(K_2) = [z(z(0.63508 - 0.29353 \times z) + 4.1778) + 0.31688]$ $z = 1000/T - 1$ $^* (\text{bar})$
	MSR	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$	$R_3 = \frac{k_3}{P_{\text{H}_2}} \left(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2}}{K_3} \right) \text{DEN}^{-2}$ $\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$	$\ln(K_3) = [z(z(0.13432 \times z + 0.02857) - 1.23864) + 22.9354] - 3.58003$ $z = 1000/T - 1$ $^* (\text{bar})$
۲	WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{k_{ef}} \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$k_d = 0.0171 \exp\left(-\frac{103191}{RT}\right) (\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-2} \text{s}^{-1})$ $R: \text{universal gas constant } (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$K_{pe} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169)$ $Z = \frac{1000}{T(K)} - 1$
	MSR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{k_{ef}} 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$k_{ef} = 2395 \exp\left(-\frac{231266}{RT}\right) (\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-2} \text{s}^{-1})$ $R: \text{universal gas constant } (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$K_{pe} = 1.0267 \times 10^{10} \times \exp(-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.2770) (\text{Pa}^2)$ $Z = \frac{1000}{T(K)} - 1$
۳	MSR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$r = \frac{110 \frac{\text{mole}}{\text{gPa}} \exp\left(\frac{-198 \text{ kJ/mole}}{RT}\right) P_{\text{CH}_4} \left(1 - \frac{Q_{eq}}{K_{eq}}\right)}{\left(1 + 1.7 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1} \exp\left(\frac{26 \text{ kJ/mole}}{RT}\right) P_{\text{CO}}\right)^2}$ from the packed bed measurements	-
			$r = 2 \cdot 10^4 \frac{\text{mole}}{\text{cm}^2 \text{Pa}} \exp\left(\frac{-166.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} R_g}{T}\right) P_{\text{CH}_4}^{0.7}$ from the stack measurements	

جدول (۴-۲) خلاصه‌ای بر مطالعات صورت گرفته در زمینه استحصال روابط سینتیکی مربوط به نرخ واکنش رفرمینگ بخار متان برای سرامت Ni-YSZ آند SOFC [۸۷-۸۹]

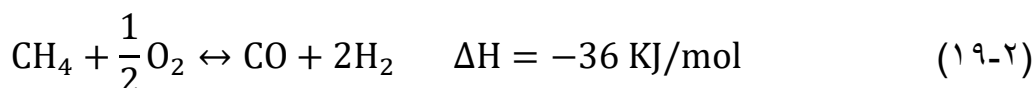
ردیف	نوع واکنش	واکنش	نرخ واکنش	ثابت تعادل
۴	MSR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{k_{ef}} 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$R_1 = k_{ef} \left(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{(P_{\text{H}_2})^3 P_{\text{CO}}}{K_{pr}} \right)$ [mol m ⁻² s ⁻¹] $k_{ef} = 2395 \exp \left(-\frac{231266}{RT} \right)$ [mol m ⁻² Pa ⁻² s ⁻¹]	$K_{pr} = 1.0267 \times 10^{10} \exp(-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.2770)$ Pa ² $Z = \frac{1000}{T(K)} - 1$
	WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{k_{ef}} \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$R_2 = k_{ef} \left(P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_{ps}} \right)$ [mol m ⁻³ s ⁻¹] $k_{ef} = 0.0171 \exp \left(-\frac{103191}{RT} \right)$ [mol m ⁻³ Pa ⁻² s ⁻¹]	$K_{ps} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169)$ $Z = \frac{1000}{T(K)} - 1$
۵	MSR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$r_{\text{MSR}} = A_{\text{VMSR}} \cdot \left(943 \exp \left(-\frac{225 \cdot 10^3}{R \cdot T} \right) P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - 7.74 \cdot 10^{-9} \cdot \exp \left(-\frac{1937}{R \cdot T} \right) \cdot P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3 \right)$	-
	WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$r_{\text{WGS}} = k_{\text{WGS}} \cdot \left(P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_{\text{WGS}}} \right)$	-
۶	MSR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$R_{\text{MSR}} = k_{ef} \left(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}} (P_{\text{H}_2})^3}{K_{pr}} \right)$ $k_{ef} = 2395 \exp \left(-\frac{231266}{RT} \right)$	$K_{pr} = 1.0267 \times 10^{10} \times \exp(-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.277)$ $Z = \frac{1000}{T(K)} - 1$
	WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$R_{\text{WGS}} = k_{ef} \left(P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_{ps}} \right)$ $k_{ef} = 0.0171 \exp \left(-\frac{103191}{RT} \right)$ (mol m ⁻³ Pa ⁻² s ⁻¹)	$K_{ps} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169)$ $Z = \frac{1000}{T(K)} - 1$
	DR	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$	$R_{\text{AKDR}} = \frac{k_{\text{eq}} K_{\text{CO}_2} K_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2} P_{\text{CH}_4}}{(1 + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4})^2}$ $k_{\text{CO}_2} = 1.17 \times 10^2 \exp \left(-\frac{83,498}{RT} \right)$ (mol m ⁻³ s ⁻¹)	$K_{\text{CO}_2} = 3.11 \times 10^{-3} \exp \left(\frac{49,220}{RT} \right)$ atm ⁻¹ $K_{\text{CH}_4} = 0.653 \exp \left(\frac{16,054}{RT} \right)$ atm ⁻¹
۷	MSR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$R_r = k_r^+ P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - k_r^- P_{\text{CO}} (P_{\text{H}_2})^3$ $k_r^+ = 2169 \exp(-225103/RT)$	$K_{cr} = \frac{k_r^+}{k_r^-}$ $K_{cr} = 1.0267 \times 10^{10} \exp(-0.2513Z^4 + 0.3665Z^3 + 0.5810Z^2 - 27.134Z + 3.2770)$ $Z = \frac{1000}{T} - 1$
	WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$R_s = k_s^+ P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - k_s^- P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}$ $k_s^+ = 0.0183 \exp(-103842/RT)$	$K_{cs} = \frac{k_s^+}{k_s^-}$ $K_{cs} = \exp(-0.2935Z^3 + 0.6351Z^2 + 4.1788Z + 0.3169)$ $Z = \frac{1000}{T} - 1$

جدول (۵-۲) خلاصه‌ای بر مطالعات صورت گرفته در زمینه استحصال روابط سینتیکی مربوط به نرخ واکنش رفرمینگ بخار متان برای سرمت Ni-YSZ آند SOFC [۹۰-۹۲]

ردیف	نوع واکنش	واکنش	نرخ واکنش	ثابت تعادل
۸	MSR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$r_{\text{SMR}} = 63.6 \times T^2 \times \exp\left(\frac{-27063}{T}\right) [\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}] - 3.7 \times 10^{-14} \times T^4 \times \exp\left(\frac{-232.78}{T}\right) [\text{CO}][\text{H}_2]^3$	$K_{\text{P,SMR}} = 1.198 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{26830}{T}\right)$
	WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$r_{\text{WGS}} = 1199 \times T^2 \times \exp\left(\frac{-12509}{T}\right) [\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - 6.77 \times T^4 \times 10^4 \times \exp\left(\frac{-16909}{T}\right) [\text{CO}_2][\text{H}_2]$	$K_{\text{P,WGS}} = 1.767 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{4400}{T}\right)$
۹	MSR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	-	$\log K_p = AT^4 + BT^3 + CT^2 + DT + E$ $A = -2.6312 \times 10^{-11}$ $B = 1.2406 \times 10^{-7}$ $C = -2.2523 \times 10^{-4}$ $D = 1.9502 \times 10^{-1}$ $E = -66.1395$
	WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	-	$\log K_p = AT^4 + BT^3 + CT^2 + DT + E$ $A = 5.4730 \times 10^{-12}$ $B = -2.5748 \times 10^{-8}$ $C = 4.6374 \times 10^{-5}$ $D = -3.9150 \times 10^{-2}$ $E = 13.2097$

۳-۲- اکسیداسیون

یکی از روش‌های رفرمینگ متان، رفرمینگ از طریق اکسیداسیون جزئی کاتالیستی (CPOX)^۱ می‌باشد، که طی آن متان همراه با اکسیژن در حضور یک کاتالیست، واکنش داده و هیدروژن و مونوکسید کربن تولید می‌گردد (واکنش (۱۹-۲)) [۹۳]. این فرآیند اغلب به طور مخفف با CPOM^۲ نیز نشان داده می‌شود [۹۳].



در یک واکنش اکسیداسیون جزئی، متان با اکسیژن (یا هوا) و در حضور کاتالیستی از جنس فلزات نجیب^۳ (Pt, Rh, Ir) و فلزات غیر نجیب^۴ (عموماً فلزاتی مانند نیکل و کبالت) طی یک فرآیند یک مرحله‌ای به گاز سنتز^۵ تبدیل می‌گردد. این واکنش با دماهای اتوترمالی^۶ بسیار بالای خود (متجاوز از ۱۰۰۰ °C) شناخته می‌شود، که خود به نرخ واکنش‌های بسیار بالا منجر می‌شود. به همین دلیل زمان تماس^۷ مورد نیاز برای اکسیداسیون جزئی نیکل بسیار کوتاه و چندین مرتبه^۸ کوتاه‌تر از رفرمینگ با بخار آب (MSR) است (τ = ۴۰-۱ ms) [۹۳]. تمامی این مزایا امکان ساخت سیستم و رآکتور رفرمینگ فشرده^۹، کوچک و اقتصادی را فراهم می‌آورد، که خود ایجاد سیستم‌های غیرمتمرکز^{۱۰} تولید هیدروژن یا گاز سنتز^{۱۱} از گاز طبیعی را ممکن می‌سازد. طی دهه گذشته، فرایند اکسیداسیون جزئی به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. بسیاری از مطالعات صورت گرفته بر مواردی چون مکانیزم واکنش، اجزای رآکتور، شبیه‌سازی رآکتور و سنتز کاتالیست‌های جدید با هدف بهبود بازدهی فرآیند، متمرکز بوده‌اند [۹۳].

۴-۲- ترمودینامیک اکسیداسیون جزئی متان

واکنش (۱-۲) نشان می‌دهد، که گاز سنتز را می‌توان از طریق یک مسیر مستقیم^{۱۲} استحصال نمود. اما در این فرایند علاوه بر واکنش (۲-۱)، واکنش‌های دیگری نیز رخ می‌دهد (جدول (۲-۶)) [۹۳، ۹۴] و این به معنی وجود چند مسیر برای تولید گاز سنتز می‌باشد. بدین معنی که علاوه بر اکسیداسیون جزئی، اکسیداسیون کامل، رفرمینگ با بخار و دی‌اکسید کربن، انتقال آب-گاز، تجزیه متان و بودوارد نیز می‌تواند به طور هم زمان رخ دهند. آن چه روشن است، این که تمامی این واکنش‌ها نقش مهمی در توزیع غلظت واکنش‌دهنده‌ها بر عهده دارند و بنابراین قوانین و تعادل ترمودینامیکی بر ترکیب محصول واکنش حکمفرما است و یا آن را محدود می‌سازد. در ادامه جزئیاتی از

¹ Catalytic Partial Oxidation

² Catalytic Partial Oxidation of Methane

³ Nobel Metals

⁴ Non-Nobel Metals

⁵ Nobel Metals

⁶ Autothermal

⁷ Contact Time

⁸ Order

⁹ Compact

¹⁰ Decentralized

¹¹ Syngas (= Synthesized Gas)

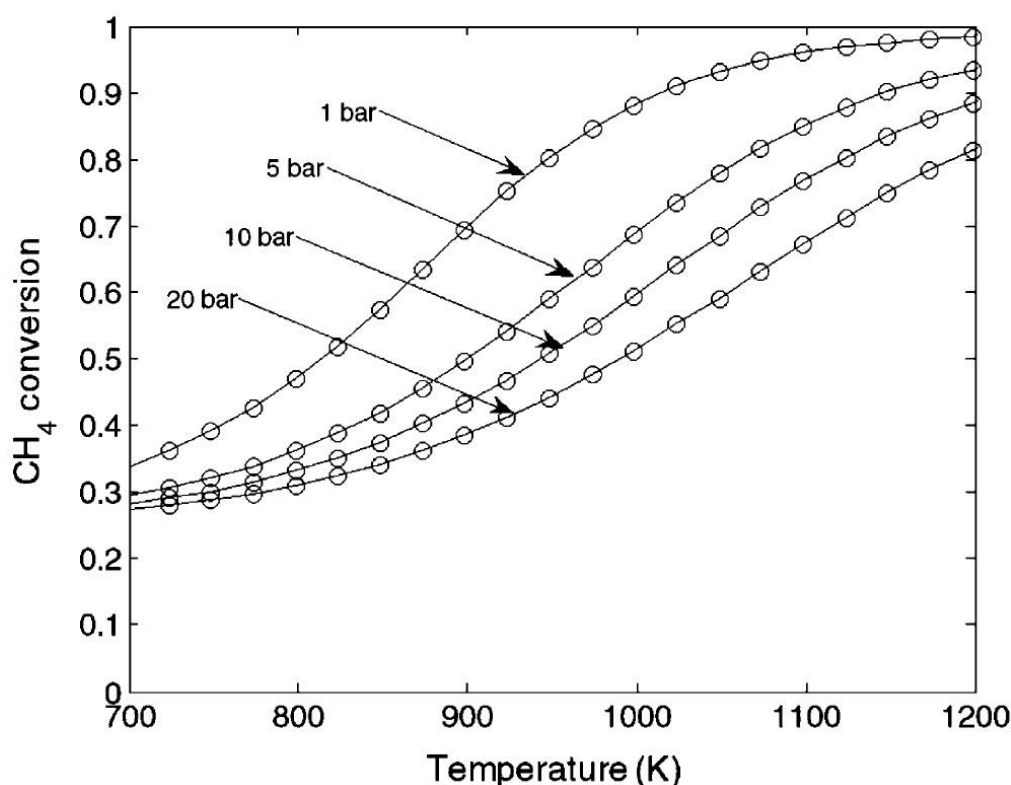
¹² Direct Route

ترمودینامیک کلی^۱ حاکم بر اکسیداسیون جزئی ارائه می‌شود. شکل (۱-۲) اثر دما و فشار بر اختلاط استکیومتری متان و اکسیژن ($CH_4/O_2 = 2/0$) را نشان می‌دهد. در فشارهای بالا، به دماهای بالاتری برای رسیدن به درصد تبدیل بالای متان به هیدروژن طی فرآیند اکسیداسیون جزئی نیاز است. محاسبات ترمودینامیکی نیز نشان می‌دهند، که تزریق مخلوط فوق با نسبت $CH_4/O_2 = 0.5$ منجر به تولید محصولات احتراق کامل متان یعنی آب و دی‌اکسیدکربن می‌گردد [۹۵]. اما نسبت‌های بالاتر از این عدد، تولید هیدروژن و مونوکسید کربن را به عنوان محصولات اصلی، محدود می‌نماید.

جدول (۲-۶) واکنش‌های کلی مطرح در اکسیداسیون جزئی متان (CPOM) [۹۴]

	ΔH_{298}^0 [kJ/mol]		
$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	-803	(1)	Total oxidation
$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2 H_2$	-36	(2)	Direct catalytic partial oxidation
$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2$	-319	(3)	Partial oxidation
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41	(4)	Water-gas shift (WGS)
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	206	(5)	Steam reforming
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + 2 H_2$	247	(6)	Dry reforming (CO_2 reforming)
$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	-113	(7)	CO reduction
$CH_4 \rightleftharpoons C + 2 H_2$	74.9	(8)	Cracking
$2 CO \rightleftharpoons CO_2 + C$	-172.4	(9)	Boudouard
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	-283	(10)	CO preferential route
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	-242	(11)	H_2 oxidation
$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-206.2	(12)	Methanation

¹ Global Thermodynamics



شکل (۲-۱) تعادل ترمودینامیکی تبدیل متان بر حسب دما در فشارهای ۱-۲۰ bar و نسبت $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 0.5$ و هوا به عنوان اکسید کننده^۱ طی
رفورمینگ CPOM [۹۵]

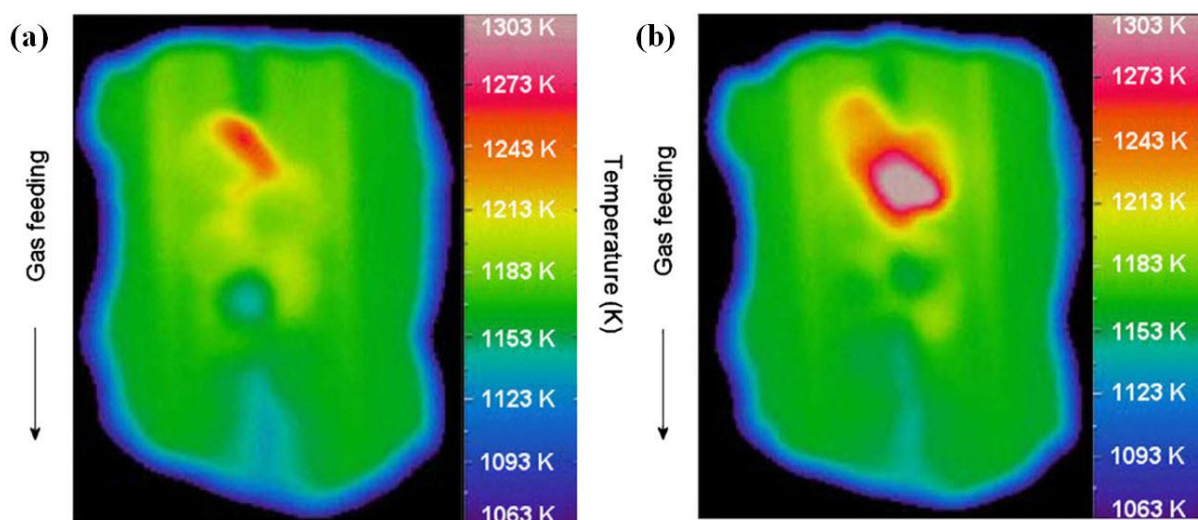
۲-۴-۲- انتقال حرارت و جرم

ویژگی‌های مرتبط با انتقال حرارت و جرم در یک فرآیند شیمیایی خاص می‌تواند پیامدهای مهمی بر نتایج حاصل از مطالعات تجربی داشته باشد. به عنوان مثال، برای فرآیندهای گرمازا، از انتقال گرما و حرارت از کاتالیست ممکن است چالش برانگیز باشد و با ایجاد نقاط داغ^۲، ارزیابی داده‌های تجربی و توضیح مکانیزم‌های واکنش را پیچیده نماید.

در اکسیداسیون جزئی متان، گرمازا بودن واکنش می‌تواند باعث ایجاد گرادیان‌های حرارتی شود. نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌ها نشان می‌دهد، که اختلاف دمای گازها و سطح در ورودی بستر کاتالیست می‌تواند تا چند صد درجه نیز برسد؛ در حالی که در نزدیکی خروجی بستر، دماهای فوق‌الذکر می‌توانند به تعادل برسند. تصاویر مادون قرمز از بستر کاتالیست روشی است، که برای اندازه‌گیری دمای کاتالیست‌ها می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۹۵]. شکل (۲-۲) اختلاف دمای سطح بستر کاتالیست‌های Ru و Pt را طی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان نشان می‌دهد.

¹ Oxidant

² Hot spots



شکل (۲-۲) تصاویر حرارتی مادون قرمز از بستر کاتالیست طی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در 1123 K ، $2/5\text{ mol/g.h}$ و 0.4 g کاتالیست، $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar} = 10/20/70$ و فشار 1 bar ، پروفایل دمایی بستر کاتالیست برای (a) 0.3% درصد وزنی $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و (b) 0.6% درصد وزنی $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [۹۵].

گرمازا بودن کل واکنش‌های دخیل در اکسیداسیون جزئی متان (جدول (۲-۱))، دلیل اصلی تشکیل نقاط داغ در سیستم می‌باشد. برای درک بهتر مکانیزم‌های دخیل در تشکیل نقاط داغ از نسبت میان نفوذپذیری حرارتی (α)^۱ به نفوذپذیری جرمی (Di)^۲ استفاده می‌گردد، که به عدد لوئیس (Le)^۳ شناخته می‌شود، این نسبت برای مخلوط‌های دوتایی^۴ مختلفی با نرم افزار HYSYS محاسبه شده است (شکل (۲-۳)). همان طور که در شکل مذکور نیز مشاهده می‌شود، در فاز گازی، نفوذ جرمی نوعاً کمی سریع‌تر از نفوذ حرارتی است، که باعث ایجاد گرادیان‌های دمایی می‌گردد. با این حال، اگر ماده کاتالیست از هدایت حرارتی بالایی برخوردار باشد، این موضوع می‌تواند به توزیع گرمای اضافی^۵ در سیستم منجر گردد، که خود موجبات کاهش ایجاد نقاط داغ کوچک را فراهم می‌آورد.

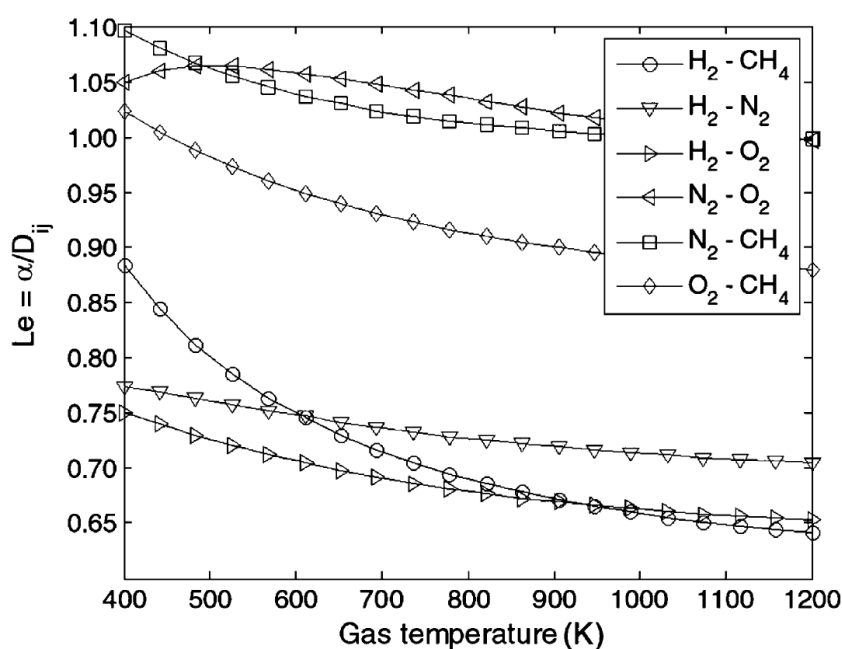
¹ Thermal Diffusivity

² Mass Diffusivity

³ Lewis Number

⁴ Binary Mixtures

⁵ Excess Heat



شکل (۳-۲) عدد لوئیس برای مخلوط‌های دوتایی مختلف بر حسب دما طی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان [۹۵]

وجود محدودیت‌هایی در انتقال جرم و حرارت طی فرآیند اکسیداسیون جزئی در دماهای بالا، با شبیه‌سازی‌ها^۱ و مدلسازی‌های راکتور^۲ و در ترکیب با معادلات سینتیک کلاسیک و یا مدل‌های میکروسینتیکی^۳ نیز تأیید شده است. انرژی فعال‌سازی اکسیداسیون جزئی گزارش شده برای نیکل، برابر با ۶۵ kJ/mol و ۷۷ kJ/mol برای رودیوم برابر با ۳۸ kJ/mol و ۵۵ kJ/mol می‌باشد که هر دو از انرژی فعال‌سازی رفرمینگ متان با بخار آب کمتر می‌باشد.

از دیگر راه‌های رفع مشکل و کاهش گرادین‌های دمایی و نقاط داغ در اکسیداسیون جزئی، بهره‌گیری از راکتورهای بستر سیال شده^۴ و کوپلینگ^۵ اکسیداسیون جزئی متان با واکنش‌های گرماگیری چون رفرمینگ بخار و یا رفرمینگ با دی‌اکسید کربن (رفرمینگ خشک متان - DR) می‌باشد [۹۵] (واکنش ۵ و ۶ از جدول (۲-۶)).

۳-۴-۲- مکانیزم واکنش اکسیداسیون جزئی

هر چند تلاش‌ها و مطالعات بسیاری در زمینه مشخص نمودن مکانیزم واکنش اکسیداسیون جزئی انجام گرفته است، اما مکانیزمی که در آن مونوکسید کربن و هیدروژن تشکیل می‌شود، هنوز به طور کامل مشخص نشده است. دو مکانیزم واکنش برای اکسیداسیون جزئی پیشنهاد گردیده است:

۱- مکانیزم مستقیم^۶ که در آن متان و اکسیژن در روی سطح کاتالیست جذب شده و بر سطح کاتالیست با هم واکنش می‌کنند تا هیدروژن و اکسیژن تشکیل گردد (واکنش (۲-۱۹)) [۹۴].

¹ Simulation

² Reactor Modelling

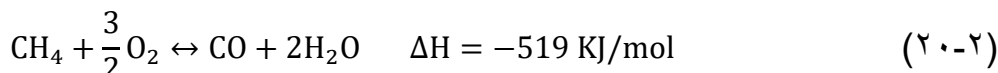
³ Microkinetic

⁴ Fluidized-Bed

⁵ Coupling

⁶ Direct Mechanism

۲- مکانیزم احتراق-رفرمینگ^۱ که در آن متان و اکسیژن ابتدا آب و دی‌اکسیدکربن تشکیل می‌دهند (واکنش (۲-۴)) و سپس طی واکنش‌های رفرمینگ خشک (واکنش (۲-۲)) و رفرمینگ بخار (واکنش (۲-۱))، گاز سنتز تولید می‌شود. علاوه بر این واکنش‌ها، سایر واکنش‌های جانبی نیز رخ می‌دهند که شامل واکنش بودوارد و واکنش زیر می‌باشد:



اطلاعات بیش‌تر درباره مکانیزم‌های اکسیداسیون جزئی متان در مرجع [۹۵] ارائه شده است.

۴-۴-۲- کاتالیست‌های مورد استفاده در رفرمینگ با اکسیداسیون جزئی متان

در فرآیند اکسیداسیون جزئی از مواد و ترکیبات مختلفی به عنوان کاتالیست و پایه آن (چه در سطح آزمایشگاهی و چه در کاربردهای صنعتی) به کار گرفته شده است که می‌توان آن‌ها را در دو دسته کلی تقسیم‌بندی کرد [۹۳، ۹۵]: ۱) فلزات گران‌بها مانند رودیوم، پلاتین و پالادیوم و ۲) فلزات واسطه‌ای همچون نیکل و کبالت

گروه اول یعنی فلزات گران‌بها، علیرغم قیمت بسیار بالا، به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیست مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. این فلزات از اکتیویتی بسیار بالاتری نسبت به کاتالیست‌های ارزان قیمت مبتنی بر نیکل برخوردار هستند. به طور متوسط، پلاتین ۳۰۰۰۰ برابر گران‌تر از نیکل می‌باشد [۹۳]. سایر فلزات گران‌بها نظیر پالادیوم، ایریدیوم و روبیدیوم از پلاتین ارزان‌تر هستند، اما همچنان نسبت به نیکل قیمت بسیار بالاتری دارند و گران‌ترند. اگر که حجم مصرفی فلزات گران‌بها به عنوان کاتالیست در فرآیند اکسیداسیون جزئی کم باشد و خوب بر روی سطح زیرلایه^۲ پخش گردد، عملکرد بالای آن‌ها می‌تواند به طور قابل توجهی اختلاف قیمت با نیکل را جبران نماید. فلزات گران‌بهای گروه هشت جدول تناوبی در واکنش اکسیداسیون جزئی بسیار فعال هستند. اما با توجه به قیمت بسیار بالای این فلزات و توجهات اقتصادی مرتبط با به کارگیری آن‌ها، هنوز تحقیقات بر روی توسعه پیش‌برنده‌ها^۳، اصلاح‌کننده‌های پایه کاتالیست^۴ و افزودن فلز ثانویه‌ای که حجم فلز گران‌بها مصرفی را کاهش دهد، همچنان ادامه دارد.

نیکل به عنوان یک فلز واسطه، بدون تردید پر کاربردترین فلز فعال^۵ و عنصر در صنعت کاتالیست، به ویژه در فرآیند اکسیداسیون جزئی متان می‌باشد و در عین حال در مقایسه با فلزات گران‌بها، یک فلز ارزان قیمت محسوب می‌گردد. با این حال، این ماده از معایبی چون غیر فعال شدن^۶ در حین عبور جریان گاز^۷ رنج می‌برد، که خود ناشی از فرآیندهای متعددی مانند زینترینگ، رسوب کربن، واکنش‌های حالت جامد و تبخیر و تبدیل شدن به مواد فراری^۸ نظیر کربونیل‌های فلزی، می‌باشد. به رغم معایب و مشکلات فوق‌الذکر، ترکیب کاتالیستی مبتنی بر نیکل به ویژه برای فرآیند اکسیداسیون جزئی به طور وسیعی مورد مطالعه، تحقیق و بررسی دانشمندان، محققین و مهندسين بوده است. خلاصه‌ای انواع ترکیبات مبتنی بر نیکل که به عنوان کاتالیست در فرآیند اکسیداسیون جزئی متان مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، در جدول (۲-۷) ارائه گردیده است.

نیکل از این جهت که در ترکیب سرمت Ni-YSZ آند پیل‌های سوختی اکسید جامد کاربرد و نقش تعیین کننده ای دارد، می‌تواند از اهمیت خاصی در بررسی‌های مربوط به کاتالیست‌های اکسیداسیون جزئی برخوردار باشد. در زمینه انواع ترکیبات کاتالیستی مبتنی بر نیکل با پایه سرامیکی که نزدیک به سرمت آند می‌باشد، می‌توان به ترکیباتی چون Ni-ZrO₂، Ni-CeO₂ و Ni-YSZ اشاره کرد [۹۶-۱۰۱].

¹ Combustion-Reforming Mechanism

² Substrate

³ Promoters

⁴ Support Modifiers

⁵ Active Phase

⁶ Deactivation

⁷ On-Stream

⁸ Volatilization

فرآیند رفورمینگ اکسیداسیون جزئی مانند سایر انواع رفورمینگ می‌تواند، هم به صورت رفورمر خارجی و هم به شکل رفورمینگ داخلی انجام گیرد. رفورمر خارجی مبتنی بر اکسیداسیون جزئی برای سال‌ها به صورت صنعتی در تبدیل متان به انواع محصولات مانند هیدروژن و متانول کاربرد داشته است و حتی به عنوان یکی از اجزای جانبی (BoP) سیستم‌های مولد برق مبتنی بر انواع پیل سوختی از جمله پیل‌های سوختی اکسید جامد مورد مطالعه و استفاده بوده است. در مورد فرآیند رفورمینگ داخلی با اکسیداسیون جزئی متان در آند پیل‌های سوختی اکسید جامد، مطالعات کمی انجام شده و در دسترس است [۱۰۱].

جدول (۷-۲) انواع ترکیبات کاتالیستی مبتنی بر نیکل برای فرآیند اکسیداسیون جزئی متان (CPOM) [۱۰۲]

Catalyst	Preparation method	Temperature (°C)	Weight hour space velocity (ml h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	O ₂ to carbon ratio (O/C)	Conversion (%)	H ₂ selectivity (%)
M/Mg/Al	co-precipitation	750	339,292	0.5	92	40
M = Rh, Ni, Rh/Ni, Ir/Ni or Ru/Ni						
Pt/Ni/Al ₂ O ₃	impregnation	800	225,000	0.5	85	NA
M + Ni/Al ₂ O ₃	impregnation	800	90,000	0.5	> 80	> 90
M = Ru, Rh, Pd, Pt						
Pt-NiO/Al ₂ O ₃	impregnation	800	7200	0.5	91.8	98.4
M/Ni/Al ₂ O ₃	Precipitation/	800	560,000	0.5	> 80	90
M = Ru, Pd, Pt	impregnation					
Co/Al ₂ O ₃	impregnation	850	60,000	0.5	95	93.6
Pt-Co/Al ₂ O ₃	impregnation	750	56,000	0.4	95	NA
Ni/12CaO·7Al ₂ O ₃	solid-state reaction/	800	30,000	0.5	> 90	> 95
	impregnation					
Pt/12CaO·7Al ₂ O ₃	solid-state reaction/	800	30,000	0.5	> 90	> 90
	impregnation					
Ni-Co/CaAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	impregnation	800	144,000	0.5	90	> 95
Co/MgO	impregnation	850	20,000	0.5	95	
Co/ZrO ₂	impregnation	800	60,000	0.5	100	98.1
Co/La ₂ O ₃	impregnation	800	60,000	0.5	97.4	96.6
NiCoMgCeO ₂ /ZrO ₂ -HfO ₂	impregnation	800	62,000	0.55	95	95
NiCoMgO _x /ZrO ₂ -HfO ₂	impregnation	850	62,000	0.55	95.5	98.5
NiCo/SBA-15	hydrothermal/	700	5000	0	NA	> 40
	impregnation					
LiNiLaO ₂ /Al ₂ O ₃	impregnation	850	27,000	0.5	97	NA
Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	impregnation	800	152,432	0.5	80.3	NA
NiO/La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	impregnation	750	110,000	0.5	94.3	98
LiLaNiO/Al ₂ O ₃	impregnation	850	270,000	0.5	> 90	> 95
Ni-Cr/Al ₂ O ₃	impregnation	700	195,000	0.5	85	NA
NiFe-ZrO ₂ /Cu	combustion/	800	28,500	0.5	> 60	NA
	impregnation					
Ir-Ni/Al ₂ O ₃	impregnation	600	88,500	0.5	80	
Pt-Ni/Al ₂ O ₃	impregnation	800	500,000	0.55	88.1	97.5
Ni-Pt/La _{0.2} Zr _{0.4} Ce _{0.4} O _x	combustion	700	480,000	0.5	> 80	NA
Pt/Ni _{0.5} /MgAlOx	impregnation	750	3,000,000	0.5	> 90	NA
Cu-Ni/Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂	combustion/	750	532,121	0.38	> 30	NA
	impregnation					
Rh-CeO ₂	hydrothermal	700	60,000	0.5	95.2	92.9
Ni-Rh/Al ₂ O ₃ -MgO	coprecipitation	750	354,044	0.5	93	95
Rh/Ni/Mg/Al hydrotalcite	coprecipitation	750	111,357	0.5	90	> 95
Ni/SiC	Sol-gel/ impregnation	750	20,000	0.5	> 75	> 95
Ni/ZrO ₂ @SiO ₂ core shell	Stober method	750	50,000	0.5	> 90	> 75
Ni/CeO ₂	Precipitation/	750	50,000	0.5	> 85	> 65
	impregnation					
Ni/zeolite catalysts	impregnation	750	90,000	0.5	100	NA
Ni/CeO ₂ -La ₂ O ₃	impregnation	800	60,000	0.5	> 90	
Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Pechiney	750	12,000	0.5	> 80	> 90
Ni/TiO ₂	impregnation	800	4800	0.5	86.3	99.7
Ni-M/Anodic TiO ₂	impregnation	700	30,000	0.5	> 70	> 70
M = Ru, Pt, Rh						
NiO-Al ₂ O ₃	Sol-gel	600	50,400	0.5	> 75	> 75
LaCoO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	combustion	800	899,550	0.25	> 35	> 40
NdCaCoO _{3.96}	solid-state reaction	915	20,000	0.48	> 75	> 90
Sr _{0.8} Ni _{0.2} ZrO ₃	hydrothermal	900	66,000	0.5	> 94	NA
La _{0.06} Sr _{0.92} Fe _{0.20} Ti _{0.80} O ₃	Pechiney	900	30,000	0.5	> 50	> 60
La _{0.9} Sr _{0.5} CoO ₃	Sol-gel	850	30,000	0.5	> 70	> 75
Gd _{0.33} Ba _{0.67} FeO ₃	Pechiney	950	73,600	0.13	94	
Ni@SiO ₂ core shell		700	72,000	0.5	83.9	85.9
La _{0.3} Sr _{0.7} Fe _{0.7} Cu _{0.2} Mo _{0.1} O ₃	combustion	900	848	0.51	> 80	> 70
membrane reactor						
La ₂ NiO ₄ membrane reactor	solid-state reaction	900	5940	0.5	89	NA
Yb ₂ Ru ₂ O ₇	solid-state reaction	777	22,400	0.5	83	95

در این زمینه تادا^۱ و همکاران [۴۳] در مطالعه خود بر روی اکسیداسیون جزئی متان در سرمت Ni-YSZ آند SOFC به نتایج زیر دست یافتند:

- ۱- آزمایش‌های انجام گرفته نشان می‌دهد، که نرخ تولید گاز سنتز توسط مکانیزم غیرمستقیم بسیار بیشتر از مکانیزم مستقیم می‌باشد، به طوری که بیشتر اکسیژن در واکنش با اکسیداسیون کامل متان استفاده می‌شود و آب و دی‌اکسید کربن تولید شده طی آن در واکنش‌های رفرمینگ بخار و انتقال آب-گاز مصرف می‌گردند، تا در نهایت گاز سنتز تولید شوند.
- ۲- پیک دمایی موضعی دائمی در آند پیل، گرادیان‌های دمایی شدیدی را در جهت جریان گاز سوخت موجب گشته است. شاید به دلایل فوق، مطالعه و تحقیق در زمینه رفرمینگ داخلی اکسیداسیون جزئی در آند پیل‌های سوختی اکسید جامد در مقایسه با رفرمینگ بخار بسیار اندک می‌باشد.

۵-۴-۲- سینتیک واکنش CPOM

بنا به مطالب گفته شده بالا، سینتیک واکنش بیش‌تر بر روی انواع ترکیبات کاتالیستی متداول و مرسوم و نیز برای کاربرد در رفرم‌های صنعتی و نه پیل‌های سوختی اکسید جامد مورد بررسی بوده‌اند. با این حال، اطلاعات اندکی در زمینه مطالعه و بررسی سینتیک واکنش اکسیداسیون جزئی برای کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل در دسترس می‌باشد [۱۰۳، ۱۰۴].

در این راستا، آقای گروت^۲ و فرمنت [۱۰۴] با فرض و لحاظ ۸ واکنشی که طی فرآیند اکسیداسیون جزئی متان بر روی کاتالیست Ni/Al₂O₃ رخ می‌دهند (جدول ۲-۳)، برای هر یک از آن‌ها معادله سینتیکی (نرخ واکنش) مربوطه را گزارش نموده است.

آقای پیانکو^۳ و همکاران [۱۰۳] طی مطالعات خود با توسعه مدلی از یک سیستم مجتمع متشکل از رفرمر اکسیداسیون جزئی و استک پیل سوختی اکسید جامد، سینتیک واکنش‌های مطرح در فرآیند اکسیداسیون جزئی و داخل آند را محاسبه و گزارش نمودند، که همگی در جدول (۲-۴) قابل مشاهده است.

¹ Tada

² Groote

³ Pianko

جدول (۸-۲) سینتیک واکنش CPOM برای کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

واکنش	نرخ واکنش
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$r_1 = \frac{k_1[\text{CH}_4][\text{O}_2]}{(1 + K_1[\text{CH}_4] + K_2[\text{O}_2])^2} + \frac{k_2[\text{CH}_4][\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + K_1[\text{CH}_4] + K_2[\text{O}_2]}$
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	$r_2 = \frac{k_3 / p_{\text{H}_2}^{2.5} (p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}} / K_3)}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^2}$
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	$r_3 = \frac{k_5 / p_{\text{H}_2}^{3.5} (p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2} / K_5)}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^2}$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$r_4 = \frac{k_4 / p_{\text{H}_2} (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} / K_4)}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^2}$
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	$r_5 = \frac{k_6 p_{\text{CO}} - k_7 p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}}{(1 + K_{\text{O}} p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}})}$
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	$r_6 = \frac{k_8 p_{\text{CH}_4} / p_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} - k_9 p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{(1 + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})^2}$
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	$r_7 = \frac{k_{10} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}}{(1 + k_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_w p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})^2}$
$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	$r_8 = f(p_{\text{O}_2})$

جدول (۹-۲) سینتیک واکنش اکسیداسیون جزئی در سیستم تجمیعی از رفرمر و استک

واکنش	نام اختصاری	نرخ واکنش	ثابت واکنش	نرخ واکنش برای واکنش‌دهنده‌ها (درون آند)
$\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	POx	$R_r = \frac{\text{Ni}}{2F}$ ثابت فارادی : F	-	$\dot{n}_{\text{CH}_4}^{\text{react}} = -R_{\text{SR}}$ $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{react}} = -R_{\text{SR}} - R_{\text{WGS}} + R_r$ $\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{react}} = 3R_{\text{SR}} + R_{\text{WGS}} - R_r$ $\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{react}} = R_{\text{SR}} - R_{\text{WGS}}$ $\dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{react}} = R_{\text{WGS}}$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	TOx			
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	SR	$R_{\text{SR}} = k_{\text{SR}} p_{\text{CH}_4} \exp\left(-\frac{E_{\text{SR}}}{RT_{\text{St}}}\right)$ $k_{\text{SR}} = 0.04274 \text{ (mol/cm}^2\text{Pa)}$ $E_{\text{SR}} = 82 \text{ (kJ/mol)}$	-	
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	WGS	$R_{\text{WGS}} = k_{\text{WGS}} p_{\text{CO}} \left(1 - \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{eq,WGS}}}\right)$	$K_{\text{eq,WGS}} = \exp\left(\frac{4276}{T_{\text{St}}} - 3.961\right)$ T _{St} : دمای استک	

فصل ۳:

مدلهای بررسی نشست کربن

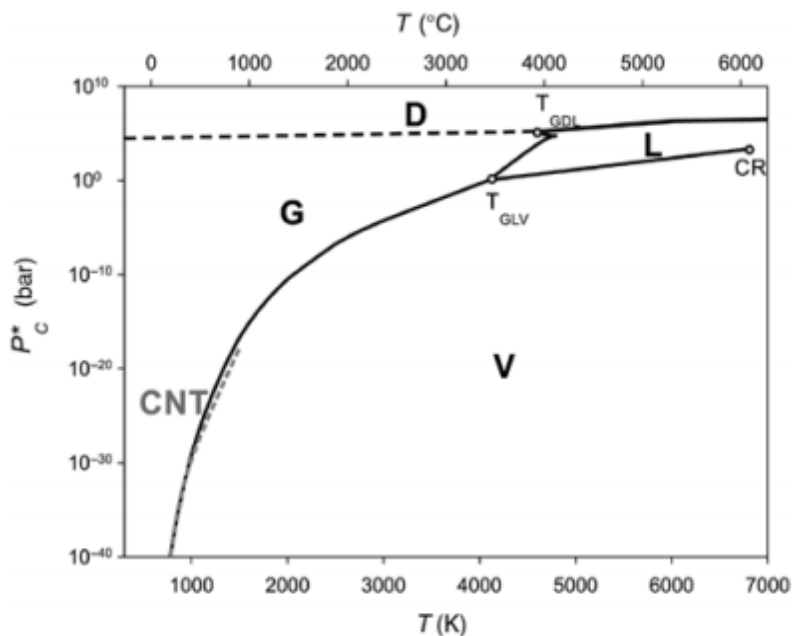
۱-۳- مقدمه

هدف از انجام شبیه‌سازی در این مطالعه بررسی امکان نشست و مشخص کردن شرایطی می‌باشد، که در آن از امکان نشست جلوگیری می‌شود و روند انجام فرایندها به سمتی خواهد بود، که کربن نشست کرده حذف شود و به گاز تبدیل شود. در این راستا نیاز به مشخص کردن مدلی می‌باشد، که در آن امکان نشست کربن بررسی شود. با توجه به مطالعات صورت گرفته سه روش مهم در این زمینه وجود دارد، که در ادامه هر کدام از این روشها معرفی می‌شود.

۲-۳- دیاگرام سه تایی کربن، هیدروژن و اکسیژن

نمودار کلی گرافیکی فازهای تعادل یک عنصر معمولاً به صورت فشار در مقابل دما نشان داده می‌شود، که در آن ناحیه‌های مربوط به سه فاز جامد، مایع و گاز از هم متمایز شده‌اند. شکل (۱-۳) ناحیه‌های اشاره شده را برای کربن نشان می‌دهد. در این نمودار دو نقطه سه‌گانه و نقطه بحرانی مایع-گاز بسیار با اهمیت می‌باشند. از آنجا که این دو نقطه برای کربن در دمای بالاتر از ۴۰۰۰ کلوین ظاهر می‌شوند، تحقیقات تجربی در مورد شرایط تعادل کربن، نیاز به استفاده از تکنیک‌های خاص دارد.

مطالعات زیادی در زمینه خط تعادل جامد گاز صورت گرفته است [۱۰۵-۱۰۹] یا تعادل الماس-گرافیت الماس [۱۱۰-۱۱۳]، اما در زمینه خط تعادل دو فاز مایع و گاز این مطالعات بسیار محدود می‌باشد [۱۱۴] و بیشتر آنها در زمینه خط تعادل تجربی بوده‌اند.



شکل (۱-۳) نمودار فاز برای کربن. D، الماس؛ G، گرافیت؛ CNT، نانولوله‌های کربنی؛ L، مایع کربن؛ V، بخارات کربن؛ TGLV،

نقطه سه‌گانه گاز جامد؛ TGDL، نقطه سه‌گانه گرافیت-الماس-مایع؛ CR، نقطه بحرانی [۱۱۵]

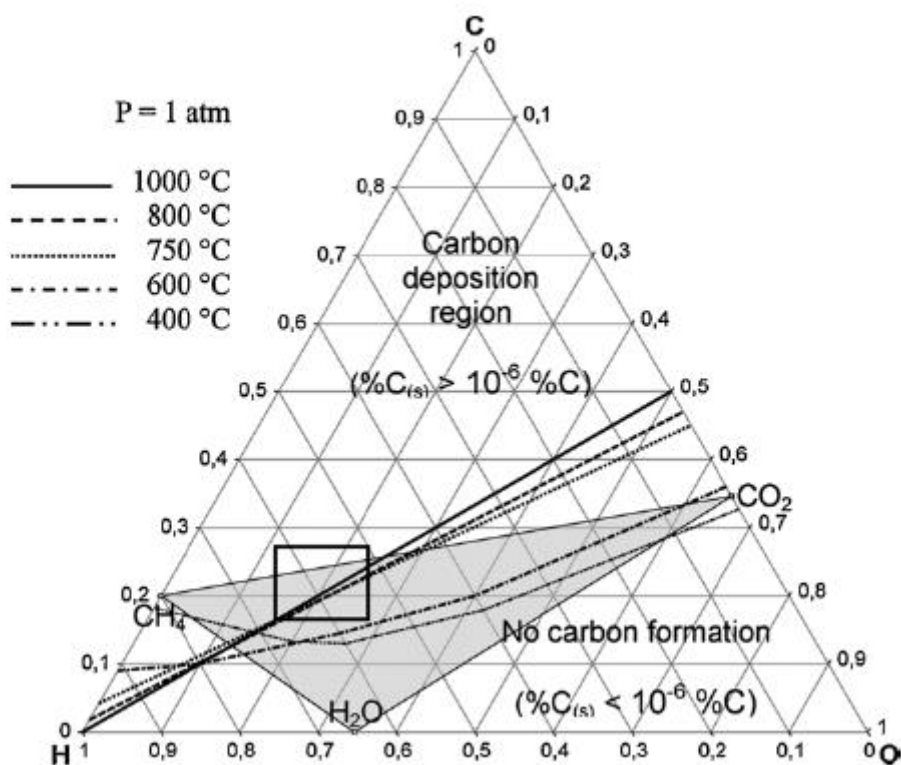
مناطق تشکیل رسوب کربن از لحاظ نظری توسط محققین مختلفی بررسی و با به‌کارگیری محاسبات تعادل ترمودینامیکی بر روی منحنی‌های فاز ا ارائه شده است. شکل (۲-۳) نمونه‌ای از تشکیل رسوب کربن در دیاگرام فازی C-H-O و در فشار ۱ بار نمایش

می‌دهد. روی ضلعها، نسبت بین دو عنصر برای ارائه ترکیبات گاز واکنش دهنده مشخص شده است. به عنوان مثال، متان، متشکل از یک کربن و چهار اتم هیدروژن، در نسبت ۰/۲ بر روی ضلع ارتباط دهنده هیدروژن و کربن برچسب گذاری شده است. به همین ترتیب، دی اکسید کربن و آب به ترتیب با علامت ۰/۶۷، بر روی ضلعهای ارتباط دهنده کربن و اکسیژن و همچنین اکسیژن و هیدروژن، مشخص شده‌اند. چندین خط نشان دهنده دمای مختلف در مثلث به وضوح آستانه تشکیل کربن را در حالت تعادل مشخص می‌کنند. مثلث خاکستری نشان دهنده مخلوط متان، دی اکسید کربن و آب است. اگر نسبت مولی کربن، هیدروژن و اکسیژن زیر خط دمای کاری باشد، سیستم از تشکیل کربن عاری خواهد بود. در غیر این صورت، سیستم می‌تواند از تشکیل کربن رنج ببرد. با این حال، تعریف "عاری از تشکیل کربن به معنی عدم تشکیل کربن نمی‌باشد، چرا که اگر کربن تشکیل شده کمتر از ۱ قسمت در میلیون (ppm) باشد، این می‌تواند به عنوان مقدار کمی در نظر گرفته شود و نادیده گرفته شود.

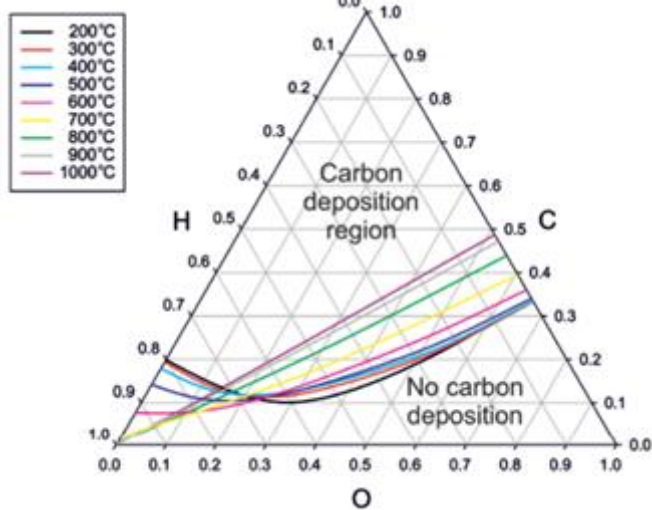
در شکل (۲-۳) مناطق بالایی خطوط تعادلی مناطقی می‌باشند، که در آن رسوب کربن تشکیل می‌گردد. انحنای خطوط تعادلی در دماهای پایین و درصد هیدروژن بالا بیانگر این موضوع می‌باشد، که متان در این شرایط پایدار می‌باشد. علاوه بر این با افزایش دما محدوده تشکیل رسوب کربن کاهش می‌یابد، این در حالی است که سرعت تشکیل کربن با افزایش دما افزایش می‌یابد. از شکل (۲-۳) پیداست، که از لحاظ تئوری شکل گیری رسوب کربن در محدوده اکسیژن به کربن بالای ۱ و محدوده دمایی $900-1200^{\circ}\text{C}$ رخ نمی‌دهد، این در حالی است که در دماهای پایین‌تر مقدار بالاتری برای نسبت اکسیژن به کربن (و یا میزان بیشتری بخار) برای جلوگیری از تشکیل کربن نیاز می‌باشد. در مطالعات انجام شده بر روی پیل سوختی اکسید جامد Ni-YSZ با سوخت متان برای نسبت بخار به کربن بالای ۱/۵ گزارشی مبنی بر تشکیل رسوب کربن ارائه نشده است، این در حالی است که برای هیدروکربن‌های سنگین‌تر نسبت بالاتری از نسبت بخار به کربن برای جلوگیری از تشکیل رسوب نیاز می‌باشد.

در منحنی نشان داده شده در شکل (۲-۳) که دو ناحیه نشست کربن و عاری از آن را از هم جدا می‌کند، سه پارامتر دما، فشار و نوع کربن نشست کرده تاثیر می‌گذارد. ویژگی تاثیر دما بر روند خطوط مرزی رسوب بستگی به غلظت هیدروژن دارد. برای مقادیر کم هیدروژن، افزایش دما مقدار کربن بحرانی را کاهش می‌دهد، در حالی که برای غلظت بالای هیدروژن (قسمت پایین سمت چپ نمودارها)، اثر دما برعکس می‌باشد.

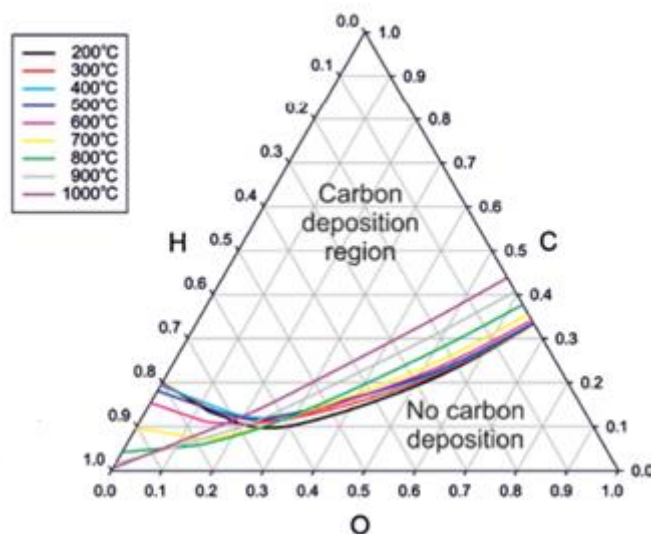
با مشاهده نمودارهای مربوط به دو فشار کل ۱ بار و ۱۰ بار دیاگرام سه‌تایی هیدروژن، کربن و اکسیژن (شکل‌های (۳-۳) و (۴-۳))، رسوب کربن می‌تواند برای نسبت کربن بیش از ۰/۵، مستقل از نسبت‌های اتمی هیدروژن و اکسیژن رخ دهد. این نتیجه از نظر کیفی برای دو مقدار فشار در نظر گرفته شده ۱ و ۱۰ بار مشابه می‌باشد.



شکل (۳-۲) دیاگرام سه تایی کربن، هیدروژن و اکسیژن [۱۱۶]



شکل (۳-۳) دیاگرام سه تایی کربن، هیدروژن و اکسیژن در فشار ۱ بار [۱۱۵]



شکل (۳-۴) دیاگرام سه تایی کربن، هیدروژن و اکسیژن در فشار ۱۰ بار [۱۱۵]

۳-۳- فعالیت کربن

روش فعالیت کربن بر پایه ثابت‌های تعادل واکنش‌های منجر به تولید کربن تعریف می‌شود و نشان‌دهنده برآیند تولید و مصرف کربن می‌باشد. در این راستا پارامتری بر پایه ثابت تعادل این واکنش‌ها و با عنوان ضریب فعالیت کربن (α) تعریف می‌شود. این ضریب حاصل تقسیم ضرایب واکنش بر ثابت‌های تعادل می‌باشد و با توجه به اینکه کربن می‌تواند توسط سه واکنش شکست متان، واکنش بودوارد و معکوس تولید گاز سنتز تولید شود و در آند رسوب کند، برای هر واکنش بصورت جداگانه این ضریب تعریف می‌شود. این سه ضریب عبارتند از [۶۲، ۱۳۱]:

$$\alpha_{MC} = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \times K_{P,MC}} \quad (۱-۳)$$

$$\alpha_{BD} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2 \times K_{P,BD}} \quad (۲-۳)$$

$$\alpha_{RSF} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \times P_{CO} \times K_{P,RSF}} \quad (۳-۳)$$

در این روابط P_{CH_4} ، P_{H_2} و P_{CO} فشار جزئی هیدروژن، متان و مونوکسید کربن است و $K_{P,MC}$ ، $K_{P,BD}$ و $K_{P,RSF}$ ثابت‌های تعادل واکنش‌های شکست متان و بودوارد و عکس تولید گاز سنتز می‌باشد [۹۴، ۱۲۱، ۱۳۹].

روابط مربوط به ثابت‌های تعادل برای محاسبه ضرایب فعالیت کربن به صورت زیر می‌باشد:

$$K_{P,MC} = 4.161 \times 10^7 \times \exp\left(\frac{-10614}{T}\right) \quad (۴-۳)$$

$$K_{P,BD} = 5.744 \times 10^{-12} \times \exp\left(\frac{20634}{T}\right) \quad (۵-۳)$$

$$K_{P,MC} = 3.173 \times 10^{-10} \times \exp\left(\frac{16318}{T}\right) \quad (۶-۳)$$

در صورتی که α کمتر از ۱ باشد، واکنش به تعادل نرسیده است، بنابراین جهت واکنش به جلو است و محصولات بیشتری تولید می‌کند.

در غیر این صورت، محصولات اضافی واکنش را برعکس کرده و واکنش دهنده‌های اصلی بیشتری تولید می‌کنند. در نتیجه اگر α یک واکنش کمتر از یک باشد، تشکیل کربن جامد از نظر ترمودینامیکی توسط آن واکنش امکان پذیر است. اما برای در نظر گرفتن هر سه واکنش با هم، ضریب دیگری به نام γ ، توسط کلاین و الولی [۶۲، ۸۸] پیشنهاد شده است، که به صورت زیر می‌باشد:

$$\gamma_{MC-BD-RSF} = \alpha_{MC} \times \alpha_{BD} \times \alpha_{RSF}$$

از آنجا که کربن جامد در هر سه واکنش محصول است، مقدار ۱ همچنان مرز تشکیل کربن است. برای محاسبات و تشخیص راحت‌تر، یک گامای لگاریتمی طبیعی از ضریب بدست آمده $(\ln(\gamma))$ تعریف می‌شود، تا عدد صفر مرز مشخص کننده امکان و عدم امکان نشست کربن شود و مقدار آن نشان دهنده فاصله وضعیت عملکردی از مرز جدا کننده این دو ناحیه می‌باشد. به عبارت دیگر در صورتی که این لگاریتم منفی باشد، از نظر ترمودینامیکی ممکن است تشکیل کربن جامد اتفاق بیفتد، در غیر این صورت انتظار می‌رود سیستم عاری از رسوب کربن باشد.

۴-۳- استفاده از روابط سینتیکی نشست کربن

در این روش سعی می‌شود، تا میزان نشست کربن و همچنین گاز شدن کربن نشست کرده با توجه به نرخ واکنشها مشخص شود و سپس با بدست آمدن مقادیر آنها امکان نشست کربن مورد بررسی قرار گیرد. در مطالعاتی که از این روش استفاده شده است [117,118]، از واکنش معکوس تولید گاز سنتز به دلیل نرخ کم آن صرف نظر شده است و در نتیجه دو واکنش شکست متان و بودوارد تاثیر مهمی بر امکان نشست کربن در این روش می‌گذارند. نرخ نشست کربن با استفاده از واکنش شکست متان برابر است با:

$$R_C = \frac{1}{3600M_C} \frac{k_{fc} \left(P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2}{K_{pc}} \right)}{(1 + k_{H_2} \sqrt{P_{H_2}})^2} \quad (۷-۳)$$

که k_{fc} ، K_{pc} و k_{H_2} به ترتیب ثابت نرخ واکنش رو به جلو، ثابت تعادل واکنش شکست متان و ضریب جذب هیدروژن می‌باشند و از روابط زیر بدست می‌آیند:

$$k_{fc} = \exp \left(20.492 - \frac{104200}{RT} \right) \quad (۸-۳)$$

$$K_{pc} = 5.088 \times 10^5 \exp \left(20.492 - \frac{104200}{RT} \right) \quad (۹-۳)$$

$$k_{H_2} = \exp \left(\frac{163200}{RT} - 22.426 \right) \quad (۱۰-۳)$$

نرخ واکنش بودوارد نیز از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$R_B = \frac{1}{3600M_C} \frac{k_{co} k_{fb} \left(P_{CO} - \frac{P_{CO_2}}{K_{pB} P_{CO}} \right)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + \frac{P_{CO_2}}{k_{CO_2} k_{CO} P_{CO}} \right)^2} \quad (۱۱-۳)$$

که k_{fb} و K_{pB} ثابت نرخ واکنش رو به جلو و ثابت تعادل واکنش بودوارد و k_{co} و k_{co_2} ضریب جذب مونوکسید کربن و دی‌اکسید کربن می‌باشند و با استفاده از روابط (۱۳-۳) تا (۱۶-۳) به دست می‌آیند:

$$k_{fb} = 26732820 \exp \left(-\frac{108379}{RT} \right) \quad (۱۲-۳)$$

$$K_{pB} = \exp\left(-\frac{160.6}{R}\right) \exp\left(\frac{133100}{RT}\right) \quad (۱۳-۳)$$

$$k_{CO} = 1.0245 \times 10^{-6} \exp\left(-\frac{108379}{RT}\right) \quad (۱۴-۳)$$

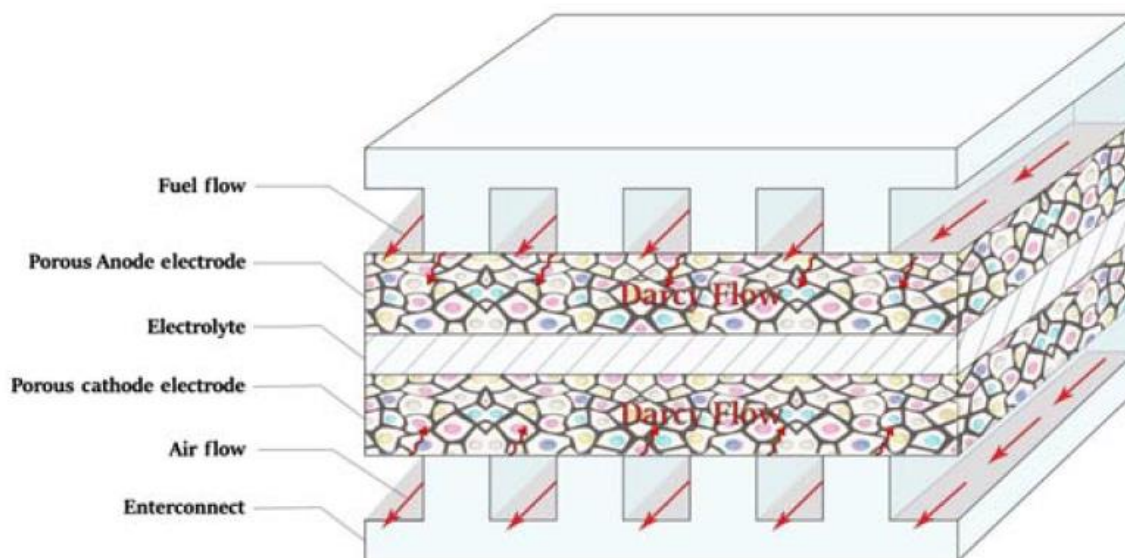
$$k_{CO_2} = 30190322 \exp\left(-\frac{89805}{RT}\right) \quad (۱۵-۳)$$

فصل ۴:

معرفی روشهای عددی

۴-۱- مقدمه

همانطور که اشاره شد، پیل های سوختی اکسید جامد سیستمهایی هستند، که در آنها واکنش دهنده‌های مختلفی جریان دارد و عملکرد این پیل‌های سوختی به توزیع سرعت، فشار و دمای این گازها وابسته می‌باشد. به طور نمونه نرخ هر واکنش شیمیایی به فشار جزئی گازهای واکنش دهنده و دمای آنها بستگی دارد و علاوه بر این توزیع میدان جریان بر میزان سوخت مصرفی بسیار تاثیرگذار می‌باشد. برای مشخص کردن میدان جریان، دما و غلظت نیاز به حل معادلات مربوط بقای جرم، مومنتوم و انرژی در هندسه مسئله می‌باشد. در این راستا در ادامه قانون بقای جرم، قانون بقای مومنتوم خطی و قانون بقای انرژی با هدف مشخص کردن این پارامترها ارائه و بررسی می‌شود. در این مطالعه برای میدان جریان و دما در محیط متخلخل و کانال روابط حاکم جداگانه‌ای استفاده می‌شود و علاوه بر این در ارائه قوانین بقا، جریان تراکم‌پذیر و آرام در نظر گرفته می‌شود و همه واکنش دهنده‌ها، گازهای ایده‌آل فرض می‌شوند، که با توجه به شرایط عملکردی پیل سوختی اکسید جامد منطقی می‌باشند. شکل (۴-۱) شماتیک توزیع جریان در یک پیل سوختی اکسید جامد را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۱) میدان جریان در یک پیل سوختی اکسید جامد

۴-۲- بقای جرم

بر اساس قانون بقای جرم، در یک سیستم بسته جرم یک سیستم در طول زمان ثابت می‌ماند، ولی برای یک سیستم باز همانند پیل های سوختی اکسید جامد که واکنش های الکتروشیمیایی در لایه متخلخل آند رخ می‌دهد، جرم هر واکنش دهنده دیگر ثابت نمی‌باشد و می‌تواند کاهش و یا افزایش یابد. معادله کلی بقای جرم در پیل اکسید اکسید جامد به صورت زیر می‌باشد [119]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \nabla \cdot (\rho u) = Q_m \quad (۴-۱)$$

در این رابطه ρ چگالی سوخت Q_m منبع جرمی و ε تخلخل می‌باشد، که نشان دهنده نسبت حجم آزاد به کل حجم محیط متخلخل می‌باشد.

باشد. با توجه به تعریف تخلخل میزان آن برای یک محیط جامد همچون الکترولیت صفر می باشد و برای کانالهای آند و کاتد که عاری از محیط جامد می باشند و جریان سیال در آنها آزاد می باشد، میزان آن یک می باشد. در این رابطه برای پیل های سوختی اکسید جامد، سوخت به صورت گاز ایده آل در نظر گرفته می شود و تاثیر تراکم پذیری با استفاده از رابطه (۲-۴) به دست می آید [120]:

$$\rho = \frac{pM_{mix}}{RT} \quad (2-4)$$

که R ثابت جهانی گازها و برابر با ۸/۳۱۴ کیلوژول بر کیلو مول کلین می باشد، p فشار مطلق و با استفاده از رابطه بقای مومنتوم به دست می آید و T دمای مطلق می باشد. در رابطه (۲-۴) M_{mix} وزن مولی مخلوط گاز می باشد، که وابسته به کسر مولی هر یک از گازهای این مخلوط و جرم مولی آن ها می باشد و با استفاده از رابطه (۳-۴) به دست می آید:

$$M_{mix} = \sum_i x_i M_i \quad (3-4)$$

x_i کسر مولی هر گاز و M_i جرم مولی آن گاز می باشد.

در رابطه (۱-۴) جریان تراکم پذیر در نظر گرفته شد. در صورتی که جریان غیر قابل تراکم پذیر باشد، ترم تغییرات چگالی حذف می شود و در نتیجه معادله پیوستگی به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\nabla \cdot (\rho u) = Q_m$$

معادله (۴-۱) از این واقعیت ناشی می شود، که برای جریان تراکم نپذیر چگالی برای هر ذره جریان ثلثت می ملند. تراکم نپذیری به شرایطی اطلاق می شود، که رابطه زیر در آن حاکم باشد [121]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + u \cdot \nabla \rho = 0 \quad (4-4)$$

برای پیل سوختی اکسید جامد در حالت پایدار، ترم مربوط به منابع جرمی ناشی از واکنشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی می باشد، که در ادامه به آن پرداخته می شود.

۱-۲-۴- منابع جرمی

در این بخش عواملی که منجر به ایجاد چشمه و چاه جرمی در پیل های سوختی اکسید جامد می شوند، ارائه می شود. این عوامل شامل واکنش های شیمیایی و الکتروشیمیایی می باشد. از آنجا که این واکنش ها تنها در ناحیه متخلخل رخ می دهند میزان مصرف و تولید واکنش دهنده ها در کانالهای سوخت و هوا صفر در نظر گرفته می شود و تغییرات جرمی ناشی از این واکنشها تنها در محیط متخلخل آند و کاتد اعمال می شود.

□ منابع جرمی ناشی از واکنش های شیمیایی

در الکتروود آند و در حالتی که سوخت مصرفی متان باشد، هیدروژن مورد نیاز برای انجام واکنش های شیمیایی توسط انجام واکنش های رفورمینگ تولید می شود. با توجه به حضور کاتالیست نیکل در آند و با توجه به نرخ بالای این واکنشها در آند نسبت به کانال سوخت، فرض می شود، که این واکنش ها فقط در آند رخ می دهد.

تاثیرگذاری این واکنش ها در شبیه سازی پیل های سوختی اکسید جامد از طریق ایجاد منابع جرمی برای تولیدات واکنش ها و چاه جرمی برای واکنش دهنده ها در معادلات بقای جرمی هر گاز می باشد.

این واکنش ها همان طور که به آن اشاره شده است، شامل واکنش های رفورمینگ با بخار، انتقال آب گاز، رفورمینگ با دی اکسید کربن، اکسیداسیون جزئی و اکسیداسیون کامل می باشد. معادلات مربوط به نرخ این واکنش ها در فصل دوم آورده شده است. با توجه به این

روابط نرخ تغییرات جرمی گازها بر اساس واکنش‌های اشاره شده در جدول (۴-۱) آورده شده است.

جدول (۴-۱) منابع جرمی واکنش‌دهنده‌ها ناشی از انجام واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی

Species	Source (sink) terms of <i>i</i> th species, R_i
Hydrogen, H_2	$(3R_{SR} + 2R_{DR} + R_{SH})M_{H_2}$
Steam water, H_2O	$(-R_{SR} - R_{SH} + 2R_{FOX})M_{H_2O}$
Methane, CH_4	$(-R_{SR} - R_{DR} - R_{FOX})M_{CH_4}$
Carbon monoxide, CO	$(R_{SR} + 2R_{DR} - R_{SH})M_{CO}$
Carbon dioxide, CO_2	$(-R_{DR} + R_{SH} + R_{FOX})M_{CO_2}$
Oxygen, O_2	$(-2R_{FOX})M_{O_2}$

□ منابع جرمی ناشی از واکنش‌های الکتروشیمیایی

این واکنش‌ها همانطور که در روابط (۴-۶) تا (۴-۸) ارائه شده است، شامل کاهش اکسیژن در کاتد و اکسیداسیون هیدروژن و مونوکسید کربن در آنده می‌باشد.



حاصل این واکنش‌ها علاوه بر تولید جریان الکتریکی تولید آب و دی اکسید کربن می‌باشد، که میزان تولید این دو واکنش دهنده با استفاده از رابطه (۴-۹) به دست می‌آید:

$$R_i = \pm A_{a(c)} i_{a(c)} \left(\frac{M_i}{nF} \right) \quad (۸-۴)$$

در این رابطه A_a سطح فعال آنده، i_a چگالی جریان، M_i جرم مولی گازها و n تعداد الکترون‌های حضور یافته در واکنش‌های الکتروشیمیایی است، که تعداد آن برای واکنش کاهش اکسیژن برابر با ۴ و برای واکنش‌های اکسیداسیون هیدروژن و مونوکسید کربن برابر با ۲ می‌باشد. چگالی جریان تبدیلی آنده و کاتد نیز توسط روابطی که در مطالعه اندرسون و همکاران ارائه شده است [۵]، به دست می‌آید:

$$i_c = A_c \frac{0.25 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-130000}{R_u T}\right) \cdot R_u T \sqrt{P_{O_2}}}{F} \quad (۹-۴)$$

$$\begin{aligned} & \times \left[\exp\left(\frac{-2F\eta_{act,c}}{R_u T}\right) - \exp\left(\frac{2F\eta_{act,c}}{R_u T}\right) \right] \\ i_{a,H_2} = A_a & \frac{2.1 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-120000}{R_u T}\right) \cdot R_u T P_{H_2}^{0.266}}{F \cdot (K_{eq,H_2} \cdot P_{H_2})^{0.266}} \\ & \times \left[\exp\left(\frac{2F\eta_{act,a,H_2}}{R_u T}\right) - \exp\left(\frac{-2F\eta_{act,a,H_2}}{R_u T}\right) \right] \end{aligned} \quad (۱۰-۴)$$

$$i_{a,CO} = A_a \frac{0.84 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-120000}{R_u T}\right) \cdot R_u T P_{CO_2}^{0.266}}{F \cdot (K_{eq,CO} \cdot P_{CO})^{0.266}} \times \left[\exp\left(\frac{2F\eta_{act,a,CO}}{R_u T}\right) - \exp\left(\frac{-2F\eta_{act,a,CO}}{R_u T}\right) \right] \quad (11-4)$$

در این واکنش ها K_{eq,H_2} و $K_{eq,CO}$ به ترتیب ثابت های تعادل وابسته به دما برای واکنش های اکسیداسیون هیدروژن و مونوکسید کربن می باشد و $\eta_{act,a}$ و $\eta_{act,c}$ افت پتانسیل اکتیواسیون آند و کاتد می باشد، که از روابط زیر به دست می آید:

$$\eta_{act,a,H_2} = \phi_{io} - \phi_{el} - V_{OC} \quad (12-4)$$

$$\eta_{act,a,CO} = \eta_{act,a,H_2} + E_{CO/O_2}^{Nernst} - E_{H_2/O_2}^{Nernst} \quad (13-4)$$

در رابطه (۱۳-۴)، V_{OC} ولتاژ مدار باز می باشد و از رابطه (۱۵-۴) به دست می آید [122].

$$V_{OC} = \frac{247340 - 54.85T}{2F} + \frac{R_u T}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}\right) + \frac{R_u T}{4F} \ln(P_{O_2}) \quad (14-4)$$

ولتاژ نرنست استفاده شده در رابطه (۱۴-۴) نیز برای هیدروژن از رابطه (۱۶-۴) [123] و برای مونوکسیدکربن از رابطه (۱۷-۴) [124] به دست می آید:

$$E_{H_2/O_2}^{Nernst} = 1.253 - 2.4516 \times 10^{-4}T - \frac{R_u T}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}}\right) \quad (15-4)$$

$$E_{CO/O_2}^{Nernst} = 1.46713 - 4.527 \times 10^{-4}T - \frac{R_u T}{2F} \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \sqrt{P_{O_2}}}\right) \quad (16-4)$$

همانطور که در روابط مربوط به ولتاژ نرنست هیدروژن و مونوکسیدکربن نشان داده شده است، غلظت آب هیدروژن و متان هیچ تأثیری بر ولتاژ نرنست مونوکسید کربن ندارد و علاوه بر این ولتاژ نرنست هیدروژن نیز به غلظت گازهای مونوکسید کربن دی اکسید کربن و متان وابسته نمی باشد. با مشخص شدن منابع جرمی ناشی از واکنش های الکتروشیمیایی مقادیر چشمه و چاه هر واکنش دهنده بدست می آید.

۳-۴- مومنتوم خطی

قانون بقای مومنتوم خطی بیان می کند، تا زمانی که هیچ نیروی خارجی به یک جسم و یا سیستم وارد نشود، مومنتوم ثابت می ماند. با استفاده از این قانون معادلات حاکم بر میدان جریان به دست می آید. معادلات حاکم بر میدان جریان در کانالهای پیل سوختی اکسید جامد رابطه ناویر استوکس می باشد و در ناحیه متخلخل الکترودها میدان جریان از معادلات برینکمن پیروی می کند.

۱-۳-۴- معادلات برینکمن

شبیه‌سازی میدان جریان در الکترودهای متخلخل توسط معادلات برینکمن صورت می گیرد. در این راستا برای محاسبه ترم انتقال ویسکوزیته در معادله مومنتوم قانون دارسی توسط مدل برینکمن توسعه می یابد. در این مدل فشار و بردار سرعت جریان به صورت مستقل

در نظر گرفته می‌شود. معادلات حاکم بر جریان در محیط متخلخل ترکیبی از معادلات پیوستگی و مومنتوم می‌باشد، که معادلات برینکمن را ایجاد می‌کنند:

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{\varepsilon} \left(\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) \frac{u}{\varepsilon} \right) \\ = \nabla \cdot \left(-pI + \frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon} (\nabla \cdot u) I \right) - \left(\mu \kappa^{-1} + \frac{Q_m}{\varepsilon^2} \right) u + F \end{aligned} \quad (17-4)$$

در این معادله μ ویسکوزیته دینامیکی جریان، u بردار سرعت، ρ چگالی جریان، P فشار مطلق، ε تخلخل، κ نفوذپذیری الکتروود و Q_m منبع جرمی می‌باشد. علاوه بر این F ترم نیرو می‌باشد، که در محاسبه آن از نیروی گرانش به دلیل تاثیر کم این نیرو صرف نظر می‌شود. با استفاده از فرضیه استوکس و برینکمن ترم $\frac{u}{\varepsilon} \cdot \nabla$ در سمت چپ معادله (17-4) حذف می‌شود. همانند معادله پیوستگی، در معادلات برینکمن برای در نظر گرفتن تاثیر تراکم پذیری از رابطه گاز ایده آل استفاده می‌شود. همچنین برای سیال غیر قابل تراکم پذیر، چگالی هر ذره سیال ثابت در نظر گرفته می‌شود. در حالت عملکرد پایدار پیل سوختی اکسید جامد سرعت بر اساس زمان تغییر نمی‌کند و در نتیجه ترم $\frac{\partial u}{\partial t}$ در سمت چپ معادله (17-4) حذف می‌گردد. ویسکوزیته دینامیکی مخلوط سیال مورد استفاده در رابطه (17-4) با استفاده از رابطه زیر به دست می‌آید [125]:

$$\mu = \sum_j x_j \mu_j \quad (18-4)$$

که x_j و μ_j به ترتیب نسبت مولی و ویسکوزیته دینامیکی هر جز گازی می‌باشد. نسبت مولی گازها در رابطه (18-4) با استفاده از توزیع جرمی محاسبه شده برای واکنش دهنده‌ها به دست می‌آید. در این راستا تد و همکاران [126] روشهای محاسبه خواص ترمودینامیکی و نفوذ را برای هر مخلوط گازی در پیل سوختی اکسید جامد را در بازه دمایی ۲۷۳ تا ۱۴۷۳ کلوین و در فشار ۱ بار گزارش کرده است.

۲-۳-۴- معادلات ناویر استوکس

شبیه سازی جریان در بخش کانال پیل های سوختی با معادلات ناویر استوکس که ترکیبی از معادله مومنتوم و معادله پیوستگی می‌باشد انجام می‌شود. از آنجا که در این بخش محیط عاری از ماده متخلخل می‌باشد، میزان تخلخل صفر و نفوذپذیری بی نهایت در نظر گرفته می‌شود. با جایگذاری این مقادیر معادله (18-4) به رابطه (20-4) تبدیل می‌شود.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot \left(-pI + \left(\mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot u)I \right) \right) + \rho g + F \quad (19-4)$$

برای سیال تراکم ناپذیر ترم $\frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot u)I$ از سمت راست معادله (20-4) حذف می‌گردد. علاوه بر این در حالت عملکرد پایدار و ثابت پیل سوختی ترم مربوط به حالت گذرا که عبارت $\rho \frac{\partial u}{\partial t}$ می‌باشد، نیز صفر در نظر گرفته می‌شود.

۴-۳-۳- نیروی حجمی

ترم نیروی حجمی در معادلات برینکمن ناشی از واکنش‌های شیمیایی می‌باشد، که در محیط متخلخل آند رخ می‌دهد میزان این نیرو وابسته به مقادیر بدست آمده برای منابع جرمی هر واکنش دهنده می‌باشد، که در جدول (۴-۱) ارائه شده است. معادله مربوط به این نیرو در رابطه (۴-۲۱) ارائه شده است:

$$F = \sum_j R_j \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad (4-20)$$

در صورتی که سوخت مصرفی هیدروژن باشد، به دلیل عدم انجام واکنش‌های شیمیایی و در نتیجه صفر بودن منابع جرمی ناشی از واکنش‌ها، مقدار این نیرو صفر می‌باشد. در رابطه (۴-۲۱)، u, v, w بردارهای سرعت می‌باشند.

۴-۳-۴- شرایط مرزی برای میدان جریان و غلظت

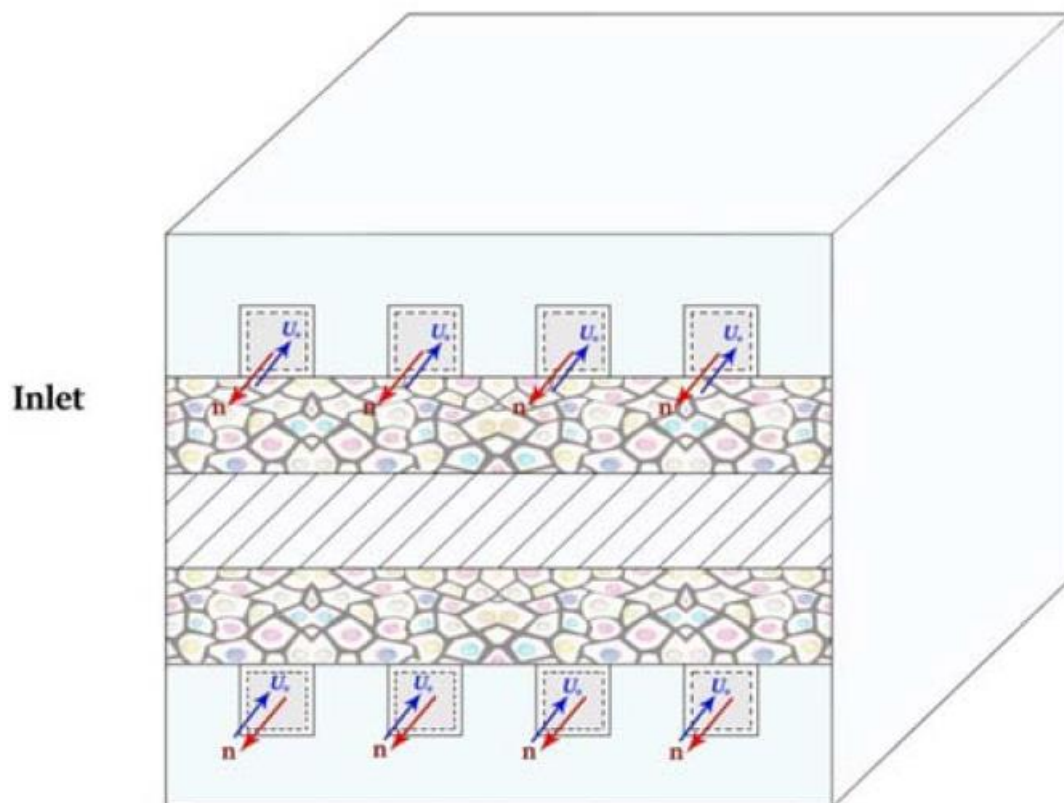
برای حل معادلات حاکم بقای جرم و مومنتوم نیاز به شرایط مرزی مناسب می‌باشد. در همین راستا در این بخش اغلب شرایط مرزی کاربردی در مدل سازی پیل سوختی اکسید جامد مربوط به بقای جرم و مومنتوم ارائه می‌شود.

□ شرایط مرزی ورودی

شکل (۴-۲) شرایط مرزی ورودی را برای یک پیل سوختی اکسید جامد در کانال‌های آند و کاتد نشان می‌دهد، در هر دو کانال سرعت ورودی به صورت زیر می‌باشد.

$$u = -U_0 n \quad (4-21)$$

در این رابطه u بردار سرعت، U_0 مقدار سرعت جریان و n برداری عمود بر سطح ورودی است، که جهت آن به بیرون از کانال می‌باشد. علامت منفی در رابطه (۴-۲۱) نشان دهنده خلاف جهت بودن بردار سرعت با بردار نرمال n می‌باشد.



شکل (۲-۴) شماتیک شرایط مرزی ورودی در پیل سوختی اکسید جامد

شرط مرزی ورودی دیگری که مورد استفاده قرار می‌گیرد، دبی ورودی می‌باشد. دبی ورودی میزان حجم گازی می‌باشد، که از یک مقطع مشخص برحسب زمان عبور می‌کند. واحد متداول برای دبی سانتی متر مکعب بر دقیقه در شرایط استاندارد می‌باشد. از آنجا که چگالی گاز بر حسب دما و فشار تغییر می‌کند و این موضوع برای اندازه‌گیری دبی ورودی تاثیر گذار می‌باشد، به همین دلیل دبی ورودی می‌بایست در شرایط استاندارد مشخص شود. این پارامتر همانطور که در رابطه (۴-۲۳) آمده است، با انتگرال‌گیری بر روی سطح و یا خط به دست می‌آید.

$$\int_A \frac{\rho}{\rho_{st}} (u \cdot n) dA = Q_{SCCM} \quad (۲۲-۴)$$

در رابطه (۴-۲۳)، Q_{SCCM} میزان دبی در شرایط استاندارد و ρ_{st} چگالی در شرایط استاندارد می‌باشد، که با استفاده از رابطه (۴-۲۴) بدست می‌آید:

$$\rho_{st} = \frac{M_{mix}}{V_m} \quad (۲۳-۴)$$

M_{mix} در این رابطه جرم مولی مخلوط و V_m حجم مولی استاندارد می‌باشد، که مقدار آن برابر با 0.0223146 متر مکعب بر مول می‌باشد. این پارامتر با استفاده از رابطه (۴-۲۵) و بر اساس مقادیر دما و فشار استاندارد بدست می‌آید:

$$\rho_{st} = \frac{P_{st} M_{mix}}{R_u T_{st}} \quad (۲۴-۴)$$

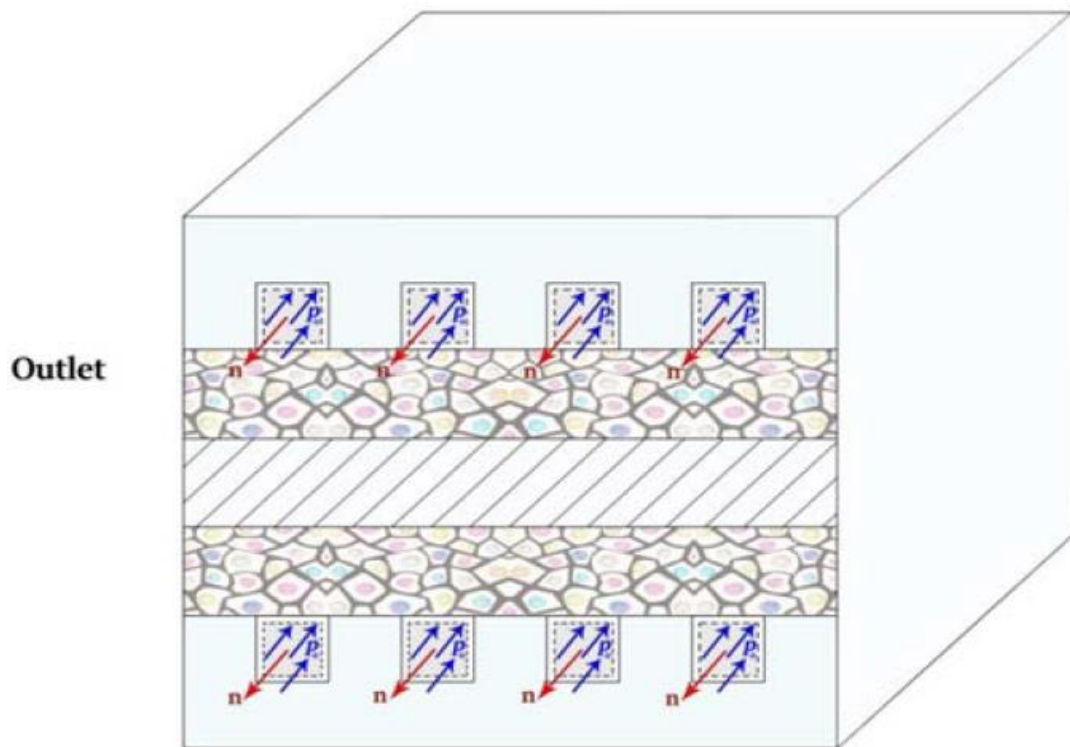
P_{st} و T_{st} فشار و دمای مطلق در شرایط استاندارد می‌باشد، که مقادیر آنها به ترتیب 101325 پاسکال و $273/15$ کلوین می‌باشد.

□ شرایط مرزی خروجی

شکل (۳-۴) شرایط مرزی خروجی را به صورت شماتیک در خروجی کانال‌های پیل سوختی نشان می‌دهد، که در آن تنش نرمال برابر با فشار و به صورت رابطه (۴-۲۶) در نظر گرفته می‌شود:

$$[-pI + (\mu(\nabla u + (\nabla u)^T))]n = -p_0 n \quad (۲۵-۴)$$

P_0 فشار کلی در خروجی می‌باشد.



شکل (۴-۳) شماتیک شرایط مرزی خروجی از کانالها

برای جلوگیری از برگشت جریان می‌بایست، فشار خروجی از فشار بر روی سطح مرزی بیشتر باشد. به همین جهت رابطه ۲۵ برای مرز خروجی به صورت زیر تبدیل می‌شود:

$$[-pI + (\mu(\nabla u + (\nabla u)^T))]n = -\hat{p}_0 n, \quad p_0 \geq \hat{p}_0 \quad (۲۶-۴)$$

در حالت‌هایی که سرعت مماسی صفر باشد، شرط مرزی به صورت زیر می‌شود:

$$u, t = 0$$

که t بردار مماسی واحد می‌باشد.

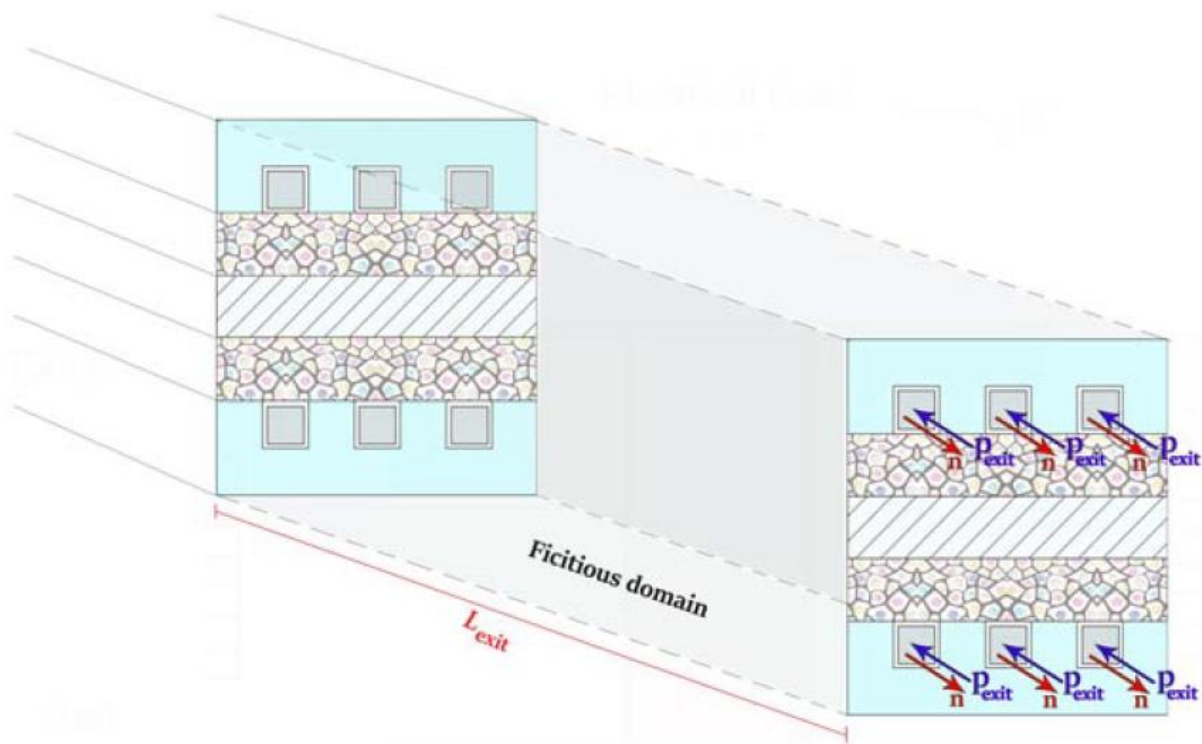
یک نوع دیگر از شرط مرزی خروجی، آرام در نظر گرفتن جریان خروجی می‌باشد. این نوع شرط مرزی فرض خوبی نمی‌باشد و همانطور که در شکل (۴-۴) نشان داده شده است، برای استفاده از آن یک دامنه ساختگی به خروجی کانال اضافه می‌شود، تا برای سیال امکان رسیدن به جریان آرام فراهم شود. معادله حاکم بر این شرط مرزی در رابطه (۴-۲۹) آورده شده است:

$$L_{exit} \nabla_t \cdot [-pI + (\mu(\nabla_t u + (\nabla_t u)^T))]n = -p_{exit} n \quad (۲۷-۴)$$

که P_{exit} فشار خروجی می‌باشد.

در حالتی که متوسط سرعت خروجی و یا متوسط دبی خروجی به جای فشار مشخص باشد، معادله دیفرانسیلی تعریف و استفاده می‌شود، تا

بر اساس مقادیر سرعت و یا دبی متوسط مشخص شده فشار خروجی به دست آید.

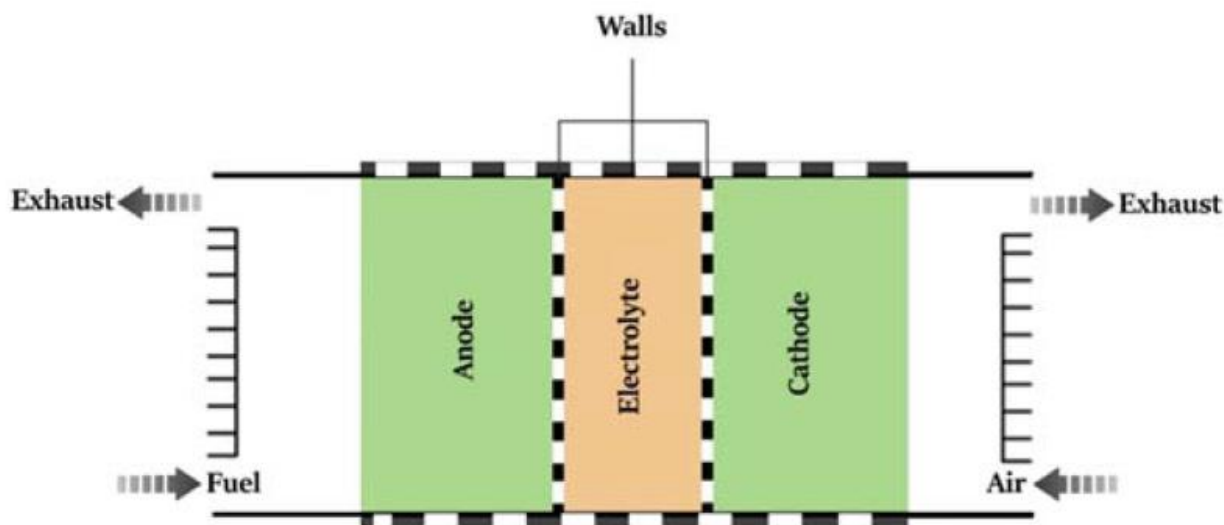


شکل (۴-۴) شماتیک دامنه ساختگی اضافه شده جهت استفاده جریان آرام در خروجی کانال

□ شرط مرزی دیوار

شکل (۴-۵) شرط مرزی دیوار را برای مدل دو بعدی پیل سوختی اکسید جامد نشان می دهد. برای دیوار ثابت، بدون لرزش و بدون حرکت سیال در دیواره، سرعت همانطور که در رابطه (۴-۳۰) نشان داده شده است برابر با صفر در نظر گرفته می شود:

$$u = 0 \quad (۴-۲۸)$$



شکل (۵-۴) شماتیک شرط مرزی دیوار در یک مدل ۲ بعدی

در دیواره خارجی الکترودهای متخلخل از شرط مرزی لغزشی نیز استفاده می شود، در این شرط مرزی فرض می‌شود، که هیچ اثر ویسکوزیته وجود ندارد و بنابراین هیچ لایه مرزی و هیچ نفوذی در دیواره وجود ندارد. معادله حاکم بر این شرط مرزی به صورت زیر می باشد:

$$u \cdot n = 0$$

n در این رابطه بردار نرمال عمود بر دیوار می باشد.

در شبیه سازی شرط مرزی بدون لغزش در حالتی که هدف اصلی از دیواره جلوگیری از خروج سیال باشد، شرط مرزی به صورت رابطه (۴-۳) می باشد:

$$K - (K \cdot n)n = 0$$

که K از رابطه زیر به دست می آید:

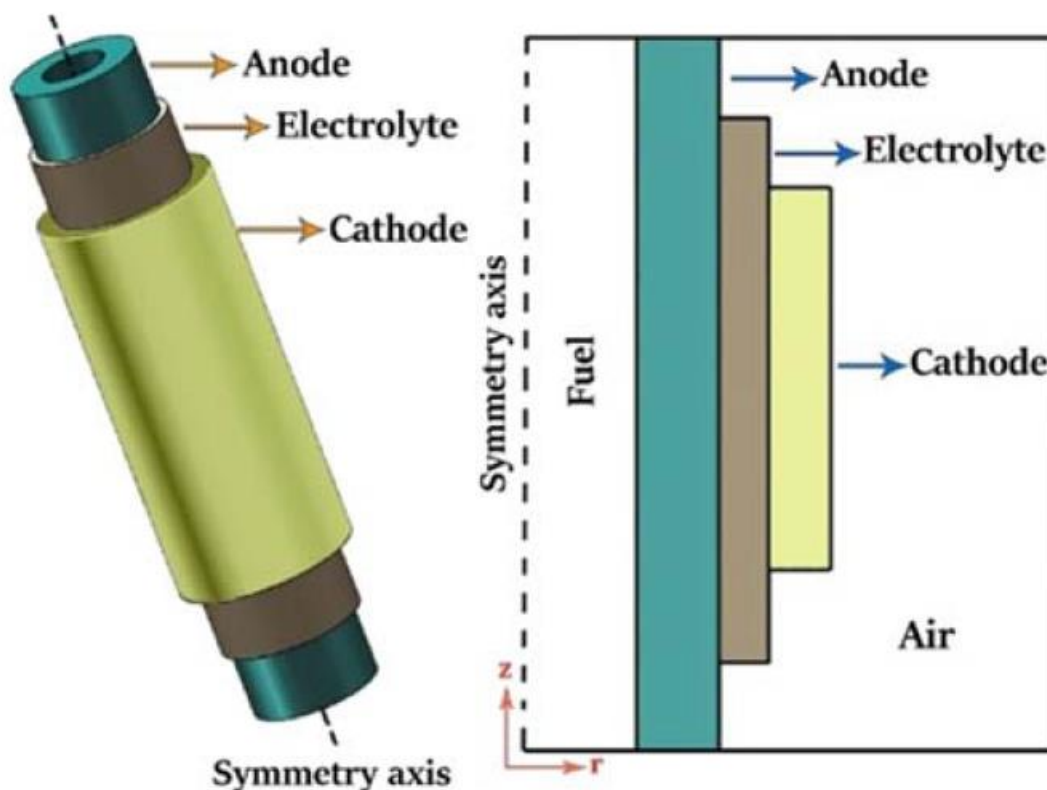
$$K = [\mu(\nabla u + (\nabla u)^T)]n$$

□ تقارن محوری

در نمونه‌های لوله‌ای پیل سوختی اکسید جامد همانطور که در شکل (۴-۶) نشان داده شده است، از تقارن محوری برای کاهش حجم محاسبات شبیه سازی می توان استفاده کرد. در این حالت هیچ نفوذی در محور تقارن صورت نمی‌گیرد و تنش های برشی صفر می‌باشد. این شرط مرزی ترکیبی از شرط مرزی دیریکله و نیومان برای سیال های تراکم پذیر و تراکم ناپذیر می باشد. معادلات حاکم بر این شرط مرزی در روابط (۴-۳۴) و (۴-۳۵) ارائه شده است:

$$n=0u \cdot n = 0, \left(-pI + \left(\mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot u)I \right) \right) \quad (۲۹-۴)$$

$$n=0u \cdot n = 0, \left(-pI + \left(\mu(\nabla u + (\nabla u)^T) \right) \right) \quad (۳۰-۴)$$



شکل (۴-۶) شماتیک شرط مرزی تقارن محوری در پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای

□ پیوستگی

شرایط مرزی پیوستگی برای تمام دیوارهای داخلی به جز دیواره داخلی لایه الکترولیت اعمال می‌شود، این شرط مرزی میدان جریان را بر روی مرزهای داخلی پیوسته در نظر می‌گیرد.

۴-۴- بقای انرژی

معادله انتقال حرارت با استفاده از قانون اول ترمودینامیک که قانون بقای انرژی نیز خوانده می‌شود، به دست می‌آید. این قانون برای انرژی به صورت زیر می‌باشد:

$$\begin{aligned} & (\text{Rate of change of energy within the cell}) \\ & = (\text{Net rate of energy into the cell by convection}) \\ & + (\text{Net rate of heat addition by conduction including heat generation}) \quad (۴-۳۱) \\ & - (\text{Net rate of work done by the cell on surroundings}) \end{aligned}$$

معادله ریاضی این قانون بصورت رابطه (۴-۳۷) می‌باشد:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho e) = & -\frac{\partial}{\partial x}(\rho ue) - \frac{\partial}{\partial x}(\rho ve) - \frac{\partial}{\partial x}(\rho we) - \frac{\partial q_x}{\partial x} - \frac{\partial q_y}{\partial y} - \frac{\partial q_z}{\partial z} + q''' \\ & - \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} - \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} + \rho g_x + \rho g_y + \rho g_z + \frac{\partial(u\tau_{xx})}{\partial x} \\ & + \frac{\partial(v\tau_{xy})}{\partial y} + \frac{\partial(w\tau_{xz})}{\partial z} + \frac{\partial(u\tau_{yx})}{\partial x} + \frac{\partial(v\tau_{yy})}{\partial y} + \frac{\partial(w\tau_{yz})}{\partial z} \\ & + \frac{\partial(u\tau_{zx})}{\partial x} + \frac{\partial(v\tau_{zy})}{\partial y} + \frac{\partial(w\tau_{zz})}{\partial z} \end{aligned} \quad (32-4)$$

در این رابطه e انرژی مخصوص مجموع انرژی داخلی و جنبشی، ρ چگالی، u و v و w به ترتیب بردار سرعت در جهت های x ، y و z ، q''' منبع حرارتی بر مبنای حجم، q انتقال حرارت هدایتی، τ تنش برشی و g شتاب گرانشی می‌باشد. در پیل های سوختی اکسید جامد از ترمهای مربوط به انرژی جنبشی و شتاب گرانشی به دلیل تاثیر کم آن صرف نظر می شود و در نتیجه رابطه انتقال حرارت به معادله زیر تبدیل می شود:

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} + \rho \vec{V} \cdot \nabla e = \nabla \cdot (k \nabla T) + q''' + w_p + q_{vh} \quad (33-4)$$

ترم مربوط به کار ناشی از فشار در انتقال حرارت هدایتی به صورت زیر بیان می شود:

$$w_p = -\frac{T}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla P \right) \quad (34-4)$$

q_{vh} نیز ترم حرارت ویسکوز می‌باشد، که ناشی از اصطکاک ویسکوز است و با استفاده از رابطه (۴-۴۰) به دست می‌آید:

$$q_{vh} = \mu \left(\nabla \vec{V} + (\nabla \vec{V})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \vec{V}) I \right) : \nabla \vec{V} \quad (35-4)$$

I در رابطه (۴-۴۰) ماتریس واحد می باشد

در پیل سوختی کار انجام شده توسط فشار و تنش ها ناچیز می باشد و می توان آن را صفر در نظر گرفت و برای جریان سیال با سرعت کم نیز از ترم $\vec{V} \cdot \nabla P$ به دلیل مقدار بسیار کم آن می‌توان صرف نظر کرد. در نتیجه رابطه (۴-۳۸) را می‌توان به صورت زیر ارائه کرد:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (k \nabla T) + q''' \quad (36-4)$$

که فرم برداری آن به صورت زیر می باشد:

$$\rho c_p \frac{DT}{Dt} = \nabla \cdot (k \nabla T) + q''' \quad (37-4)$$

$\frac{D}{Dt}$ در رابطه (۴۲-۱) اپراتور برداری و به صورت زیر می باشد:

$$\frac{D(\cdot)}{Dt} = \frac{\partial(\cdot)}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla(\cdot) \quad (38-4)$$

۴-۴-۱- انتقال حرارت در الکترولیت

الکترولیت مورد استفاده در پیل های سوختی اکسید جامد از جنس سرامیک می باشد و از آنجا که تخلخلی ندارد، گازها امکان عبور از آن را ندارند و با توجه به عدم حضور سیال، انتقال حرارت در آن از طریق هدایت صورت می‌گیرد. در نتیجه رابطه حاکم بر انتقال حرارت در الکترولیت به صورت زیر می باشد:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) + q''' \quad (39-4)$$

در این رابطه C ضریب گرمایی ویژه الکترولیت می باشد و برابر با C_p و C_v می باشد و بنابراین تغییرات انرژی مخصوص برابر است با:

$$de = C dT \quad (40-4)$$

۲-۴-۴- انتقال حرارت در الکترودهای متخلخل

از آنجا که ساختار الکترودها متخلخل می باشد، آنالیز و شبیه سازی انتقال حرارت در آنها پیچیده می باشد. این موضوع ناشی از تفاوت قابل توجه ضریب انتقال حرارت گازها با فاز جامد محیط متخلخل و وابستگی زیاد مدلسازی انتقال حرارت در محیط های متخلخل به چگونگی محاسبه ضریب هدایت حرارت میانگین می باشد.

با توجه به اینکه تخلخل برابر با ε می باشد، مقدار بخش جامد محیط متخلخل برابر با $1 - \varepsilon$ می باشد. با توجه به ماهیت هر بخش از محیط متخلخل معادلات انتقال حرارت برای هر دو بخش در روابط (۴-۴۶) و (۴-۴۷) ارائه شده است:

$$(1 - \varepsilon)(\rho c)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \varepsilon) \nabla \cdot (k_s \nabla T_s) + (1 - \varepsilon) q''' \quad (41-4)$$

$$\varepsilon(\rho c)_f \frac{\partial T_f}{\partial t} + (\rho c)_f \vec{V} \cdot \nabla T_f = \varepsilon \nabla \cdot (k_f \nabla T_f) + \varepsilon q''' \quad (42-4)$$

از آنجا که هر دو فاز جامد و و گاز در تعادل حرارتی با هم در محیط متخلخل می باشند، دو معادله مربوط به محیط متخلخل با هم ترکیب و به رابطه (۴-۴۸) تبدیل می شوند:

$$(\rho c)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho c)_f \vec{V} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) + q''' \quad (43-4)$$

که پارامترهای ظرفیت گرمایی حجم موثر، ضریب هدایت حرارتی موثر و ترم منبع حرارتی موثر به صورت زیر تعریف می شوند:

$$(\rho c)_{eff} = (1 - \varepsilon)(\rho c)_s + \varepsilon(\rho c)_f \quad (44-4)$$

$$k_{eff} = \varepsilon k_f + (1 - \varepsilon) k_s \quad (45-4)$$

$$q'''_{eff} = \varepsilon q'''_f + (1 - \varepsilon) q'''_s \quad (46-4)$$

پارامترهای موثر بر ضریب هدایت حرارت موثر شامل غلظت سیال، فعل و انفعال ذره با ذره و تماس واقعی بین ذرات می باشد، که در مطالعات متعددی [۱۲۷-۱۳۴] به آن پرداخته شده است و مدل هایی برای محاسبه ضریب هدایت حرارتی موثر ارائه شده است. در حالتی که ساختار ماده متخلخل به گونه ای باشد، که انتقال حرارت به صورت سری صورت گیرد و تمام انتقال حرارت از هر دو بخش جامد و سیال عبور کند، ضریب هدایت حرارت موثر همانطور که در رابطه (۴-۵۲) ارائه شده است، میانگین هارمونی ضریب هدایت حرارت دو بخش ماده متخلخل می باشد [۱۱۹، ۱۳۵].

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1 - \varepsilon}{k_s} + \frac{\varepsilon}{k_f}$$

به طور کلی ضریب هدایت حرارت موثر به دست آمده از رابطه (۴-۵۰) و (۴-۵۲) به ترتیب حد بالا و پایین این ضریب را مشخص می کند و در صورتی که ضریب هدایت حرارت دو بخش با هم تفاوت زیادی نداشته باشند، رابطه (۴-۵۳) تخمین خوبی برای این ضریب می باشد:

$$k_{eff} = k_s^{1-\varepsilon} k_f^\varepsilon$$

۳-۴-۴- انتقال حرارت در کانال ها

رابطه مربوط به انتقال حرارت در کانال ها به صورت زیر می باشد:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (k \nabla T) + q''' \quad (۴۷-۴)$$

ترم q''' به دلیل عدم انجام واکنش ها و در نتیجه عدم تولید حرارت ناشی از جریان الکتریکی و یا جریان یونها صفر در نظر گرفته می شود.

۴-۴-۴- منابع حرارتی در پیل سوختی اکسید جامد

منابع حرارتی مختلفی در پیل سوختی اکسید جامد وجود دارد، که عبارتند از:

حرارت تولیدی ناشی از عبور جریان الکتریکی و یون ها

حرارت تولیدی برگشت‌ناپذیر

منبع حرارتی برگشت پذیر

حرارت تولیدی ناشی از واکنش های شیمیایی

□ منبع حرارتی ناشی از عبور جریان الکتریکی و یون ها

این منبع حرارتی که به نام اهمیک و یا ژول شناخته می‌شود، به دلیل مقاومت در برابر عبور جریان الکتریکی و یون ها ایجاد می شود. این گرما در پیل سوختی اکسید جامد در الکترولیت و در الکتروده های متخلخل رخ می دهد و روابط مربوط به آن به صورت زیر می باشد:

$$q'''_{ohm,el} = \sigma_{el} \nabla \phi_{el} \cdot \nabla \phi_{el} \quad (۴۸-۴)$$

$$q'''_{ohm,ion} = \sigma_{ion} \nabla \phi_{ion} \cdot \nabla \phi_{ion} \quad (۴۹-۴)$$

که $q'''_{ohm,el}$ حرارت تولیدی ناشی از جریان الکتریکی ، $q'''_{ohm,ion}$ حرارت تولیدی ناشی از جریان یونها ، σ_{el} هدایت الکترونیک ، σ_{ion} هدایت یونی، ϕ_{el} پتانسیل الکتریکی و ϕ_{ion} پتانسیل یونی می باشد.

منبع حرارتی برگشت ناپذیر

این منبع حرارتی بیشتر ناشی از افت ولتاژ فعال سازی می باشد و در ناحیه متخلخل آند و کاتد اتفاق می افتد. این حرارت تولیدی به صورت زیر مشخص می شود:

$$q'''_{irr} = \eta_{act} i \quad (۵۰-۴)$$

که η_{act} و i به ترتیب افت ولتاژ فعال سازی و جریان الکتریکی می باشند.

منبع حرارتی برگشت پذیر

حرارت تولید شده توسط واکنش های الکتروشیمیایی که شامل اکسید شدن هیدروژن و مونوکسید کربن و احیای اکسیژن است، برگشت پذیر می باشد. این منبع حرارتی که در هر دو محیط متخلخل ایجاد می‌شود، بخش قابل توجه آن در آند می‌باشد و با استفاده از رابطه (۴-۵۸) تعریف می شود:

$$q'''_{rev} = T \Delta s \left(\frac{i}{zF} \right) \quad (۵۱-۴)$$

در این رابطه ΔS تغییر آنتروپی ناشی از واکنش‌های الکتروشیمیایی، T دمای مطلق، i چگالی جریان، Z تعداد الکترون‌های شرکت کننده در واکنش و F ثابت فارادی می‌باشد.

حرارت تولیدی ناشی از واکنش‌های شیمیایی در صورتی که از متان به عنوان سوخت در پیل‌های سوختی اکسید جامد استفاده شود، انجام واکنش‌های شیمیایی اجتناب ناپذیر است. مهمترین واکنش‌های شیمیایی که در این شرایط اتفاق می‌افتد واکنش‌های رفرمینگ و واکنش انتقال آب گاز می‌باشد. این واکنش‌ها همانند رابطه (۴-۵۹) دو طرفه انجام می‌شود:

$$aA + bB \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} cC + dD \quad (۵۲-۴)$$

در این رابطه A و B واکنش دهنده، C و D محصول واکنش، a ، b ، c و d ضرایب استوکیومتری و k_1 و k_2 نرخ واکنش‌های رفت و برگشت می‌باشد. نرخ حرارت تولیدی ناشی از این واکنش‌ها، با استفاده از رابطه (۴-۶۰) به دست می‌آید:

$$q''_{react} = R_{react} \Delta H_{react} \quad (۵۳-۴)$$

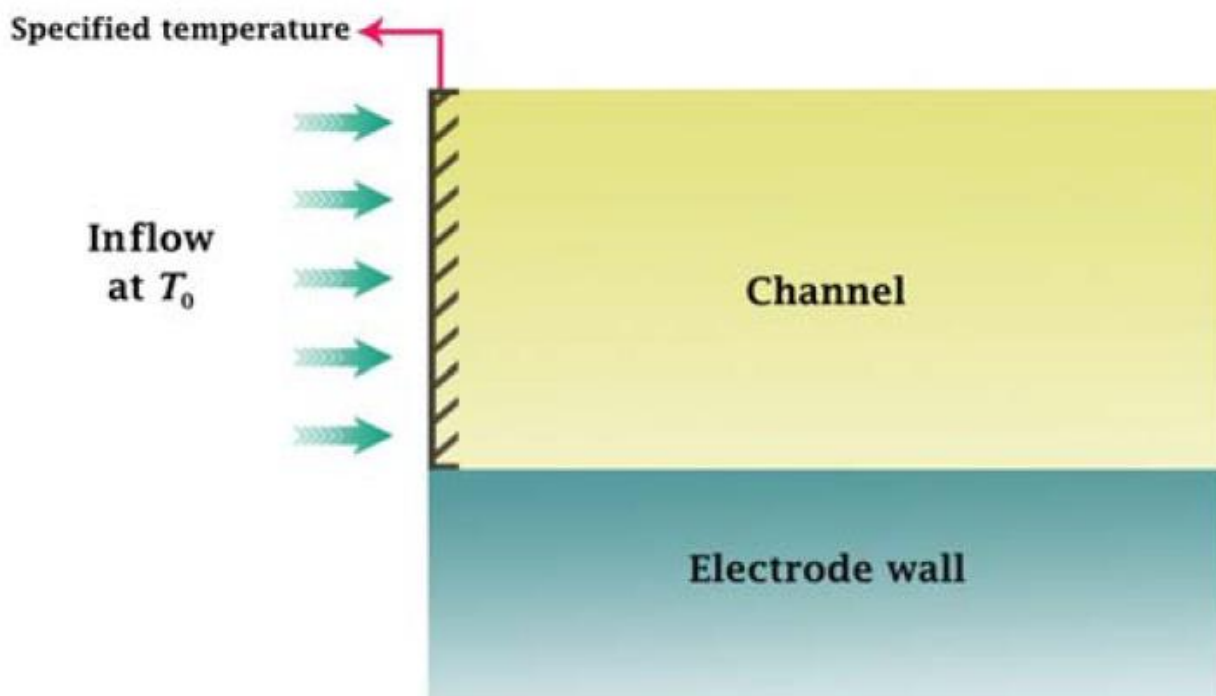
که ΔH_{react} تغییرات آنتالپی واکنش و R_{react} نرخ واکنش می‌باشد. نرخ واکنش‌های اشاره شده با استفاده از روابط ارائه شده در فصل دوم به دست می‌آید.

۴-۴-۵- شرایط مرزی کاربردی برای معادلات انتقال حرارت در پیل‌های سوختی اکسید جامد

با توجه به شرایط هندسه مسئله، شرایط مرزی برای حل یک مسئله تعریف می‌شود. در ادامه بعضی از این شرایط مرزی که برای حل معادلات انتقال حرارت کاربرد دارد، ارائه می‌شود:

□ دمای مشخص

این شرط مرزی در حالتی استفاده می‌شود، که دمای یک سطح یا مرز مشخص باشد. به طور نمونه همانطور که در شکل (۴-۷) نشان داده شده است، در شبیه سازی پیل سوختی معمولاً دمای ورودی سوخت مشخص است و دمای سایر نقاط محاسبه می‌گردد.



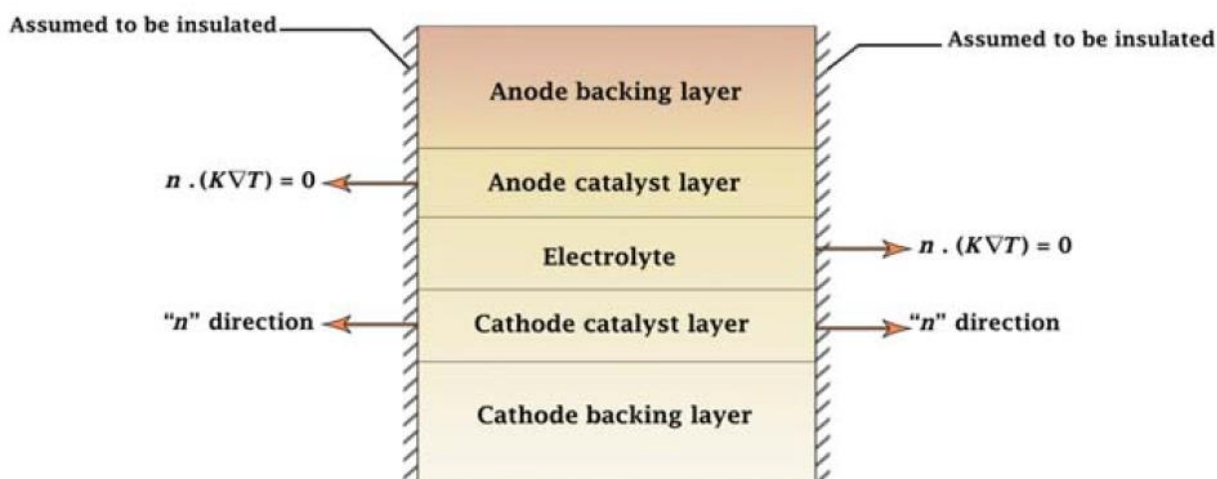
شکل (۴-۷) شرط مرزی دما ثابت برای سوخت ورودی به پیل سوختی اکسید جامد

□ عایق

با توجه به هندسه مسئله در صورتی که دیوار عایق شده باشد و یا انتقال حرارت از دیوار صفر باشد، از این شرط مرزی استفاده می شود. شماتیک این شرط در شکل (۴-۸) و معادله مربوط به آن در رابطه (۴-۶۱) ارائه شده است:

$$n \cdot (K \nabla T) = 0$$

n بردار عمود نرمال بر مرز و k ضریب هدایت حرارتی می باشد.



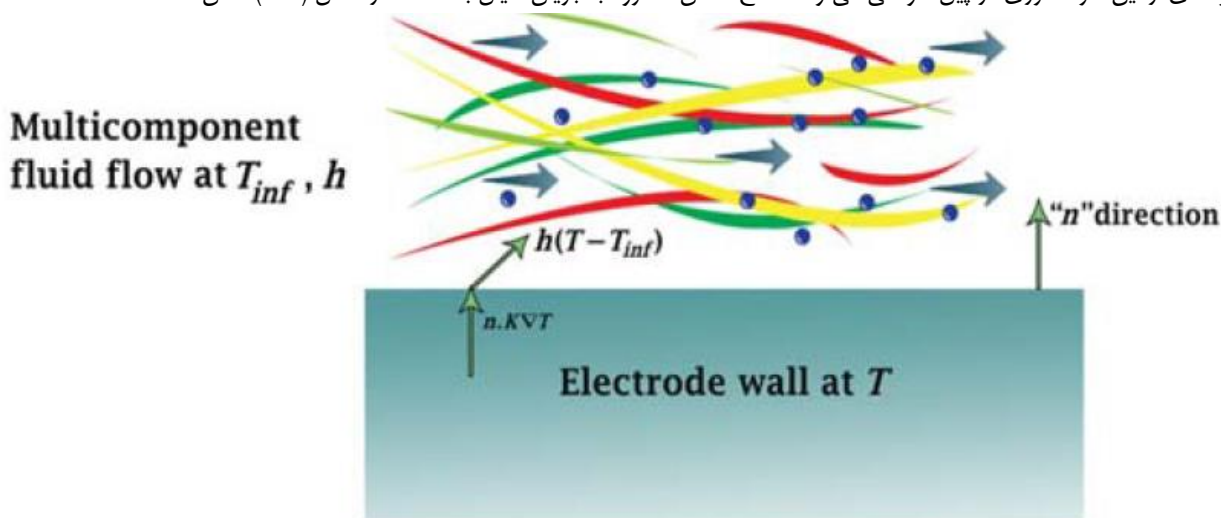
شکل (۴-۸) شماتیک شرط مرزی عایق

□ شار حرارتی مشخص

در هر مرزی که در تماس با جریان سیال باشد و انتقال حرارت برابر با انتقال حرارت جابجایی باشد، از این شرط مرزی که معادله حاکم بر آن در رابطه (۴-۶۲) آمده است، می‌توان استفاده کرد:

$$n \cdot (K \nabla T) = h(T - T_{inf}) \quad (۵۴-۴)$$

در رابطه (۴-۶۲)، h ضریب انتقال حرارت جابجایی و T دمای سیال می‌باشد. نمونه‌ای از این شرط مرزی در پیل سوختی می‌تواند سطح تماس الکتروود با جریان سیال باشد، که در شکل (۴-۹) نشان داده شده است.



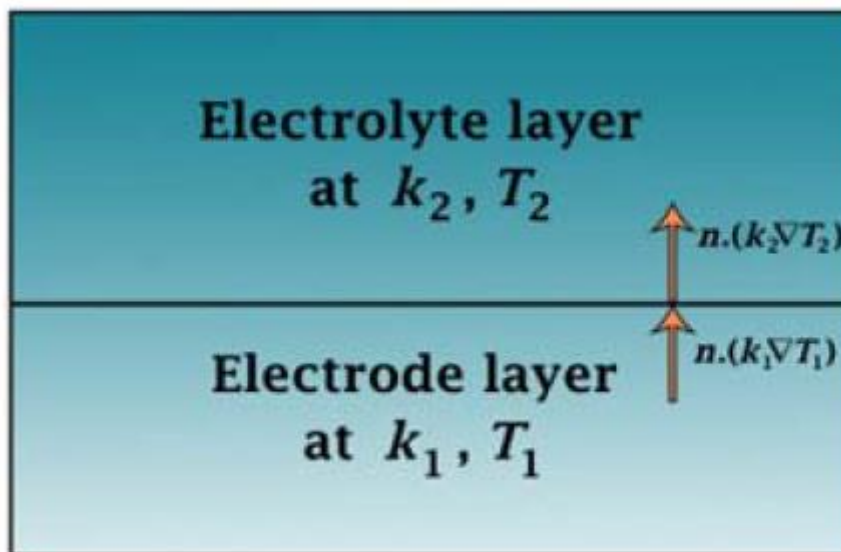
شکل (۴-۹) شماتیک شرط مرزی شار حرارتی مشخص

□ پیوستگی

این شرط مرزی که معادله حاکم بر آن در رابطه (۴-۶۳) ارائه شده است، برای حالتی استفاده می‌شود، که شار حرارتی ورودی برابر با شار حرارتی خروجی باشد.

$$n \cdot (K_1 \nabla T_1) = n \cdot (K_2 \nabla T_2) \quad (۵۵-۴)$$

در پیل سوختی اکسید جامد، این شرط مرزی بر همه سطوح تماس داخلی حاکم می‌باشد. شکل (۴-۱۰) شماتیک این شرط مرزی را برای سطح تماس الکتروود و الکتروولیت نشان می‌دهد.

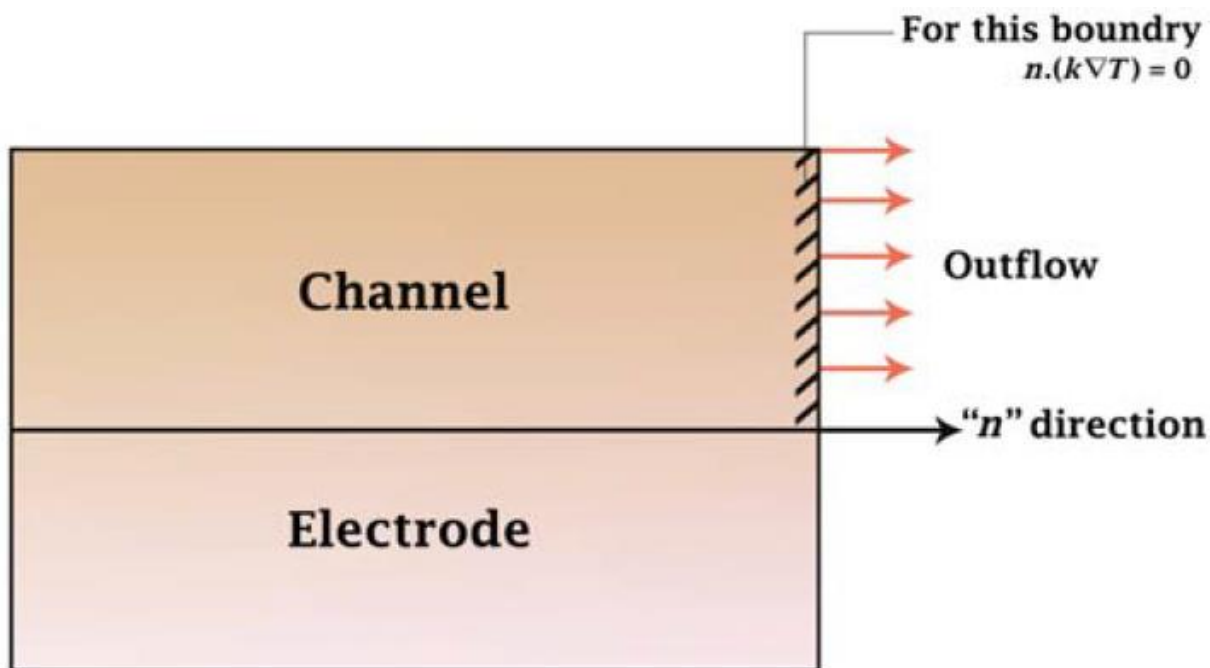


شکل (۴-۱۰) شماتیک شرط مرزی پیوستگی

□ گرادیان دمای صفر در خروجی

این شرط مرزی برای شرایطی قابل اعمال می باشد، که تنها انتقال حرارت از طریق جابجایی انجام گیرد. یک نمونه از این شرایط در پیل سوختی اکسید جامد مربوط به جریان خروجی از کانال می باشد، جایی که گرادیان دما در جهت نرمال برابر با صفر می باشد. طرح شماتیک این حالت در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است و معادله حاکم بر آن به صورت زیر می باشد:

$$n.(K \nabla T) = 0 \quad (۵۶-۴)$$



شکل (۱۱-۴) شماتیک شرط مرزی خروجی

□ تقارن

این حالت مشابه شرط مرزی عایق می باشد و برای حالتی می باشد، که شار حرارتی از مرز عبور نکند. در این شرایط در صورتی که بتوان برای هندسه مسئله خط تقارن ترسیم کرد، به طوری که توزیع دما در دو طرف شبیه به هم باشد، می توان از این شرط مرزی استفاده کرد.

□ تشعشع سطح به محیط

انتقال حرارت بین سطوح خارجی الکتروود ها و دیوارهای کانال از این حالت پیروی می کند. معادله حاکم بر این شرط مرزی به صورت زیر می باشد:

$$(q_1 - q_2) = \varepsilon_{rad} \sigma_0 (T^4 - T_{amb}^4) \quad (۵۷-۴)$$

که $(q_1 - q_2)$ خالص شار حرارتی، ε_{rad} ضریب صدور، σ_0 ثابت استفان بولتزمن و T_{amb} دمای محیط می باشد

فصل ۵:

معرفی مطالعه تجربی و تجهیزات مرتبط

۱-۵- مقدمه

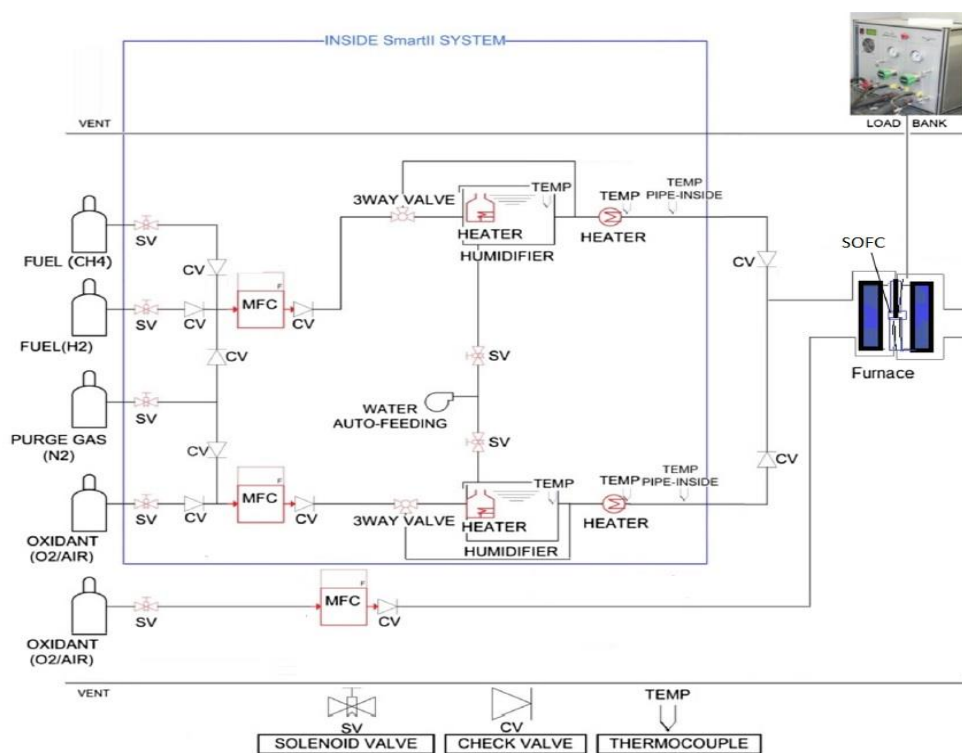
با توجه به شبیه‌سازی‌های صورت گرفته نیاز به انجام مطالعات تجربی جهت صحت‌گذاری و بررسی نتایج عددی می‌باشد، در این راستا سعی شده است، با انجام مطالعات تجربی در دو بخش این کار صورت گیرد. در گام اول در این مطالعه اقدام به انجام آزمایش‌های عملکردی جهت تهیه منحنی جریان-ولتاژ شده است و در گام دوم با قرار دادن پیل سوختی در شرایط عملکردی مختلف، وضعیت نشست کربن با استفاده از تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا در این فصل تجهیزات و روش‌های مورد استفاده برای انجام این فعالیتها معرفی و بررسی می‌شوند.

۲-۵- پایلوت آزمایشگاهی

از آنجا که منحنی جریان-ولتاژ برای صحت‌گذاری مدل ایجاد شده برای شبیه‌سازی پیل سوختی اکسید جامد استفاده شد، نیاز می‌باشد تا این منحنی با استفاده از آزمون عملکرد بدست آید. در این راستا از پایلوت آزمایشگاهی موجود در آزمایشگاه پیل سوختی اکسید جامد که در طرح شماتیک آن در شکل (۵-۱) نشان داده شده است و شامل پیل سوختی اکسید جامد کوره‌آزمایشگاهی، دستگاه اندازه‌گیری جریان ولتاژ و تنظیم‌کننده دبی می‌باشد، استفاده شده است.

۱-۲-۵- کوره آزمایشگاهی

از آنجا که گرمای تولیدی ناشی از واکنش‌های اکسایشی برای یک سل تنها قابلیت نگهداری آن را در دمای بالا ندارد، از یک کوره الکتریکی که تصویر آن در شکل (۵-۲) نشان داده شده است، برای بالا بردن دما و نگهداری پیل سوختی اکسید جامد در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد استفاده می‌شود. این کوره قابلیت بالا بردن دما تا ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد را دارد و حرارت مورد نیاز آن توسط یک المنت الکتریکی تامین می‌شود. با توجه به شرایط آزمایشگاهی و نیاز به دقت قابل توجه دما، از یک ترموکوپل با دقت ۲ درجه سانتیگراد برای اندازه‌گیری و کنترل دما استفاده می‌شود.



شکل (۵-۱) پایلوت آزمایشگاهی در آزمایشگاه پیل سوختی اکسید جامد پژوهشگاه نیرو [۱۳۶]



شکل (۵-۲) کوره آزمایشگاهی برای قرار دادن پیل سوختی تک سل در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد جهت انجام آزمون

۵-۲-۲- تنظیم کننده دبی

دقت اندازه‌گیری دبی سوخت در بخش آند و دبی هوا در بخش کاتد به دلیل تاثیر آن بر عملکرد پیل سوختی اکسید جامد از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد، به همین جهت از دستگاه Wonatec Smart II که در شکل (۵-۳) نشان داده شده است، برای اندازه‌گیری و تنظیم این مقادیر استفاده می‌شود. این دستگاه قابلیت تأمین سوخت با دبی ۲ لیتر بر دقیقه و هوا تا ۵ لیتر بر دقیقه را دارد و دقت اندازه‌گیری آن ۱

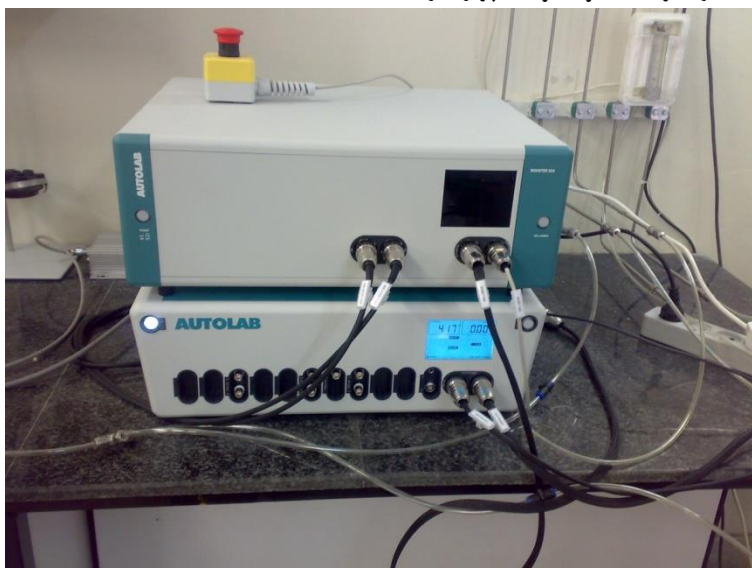
درصد است.



شکل (۳-۵) تنظیم کننده دبی سوخت و هوا

۳-۲-۵- دستگاه اندازه‌گیری جریان و ولتاژ

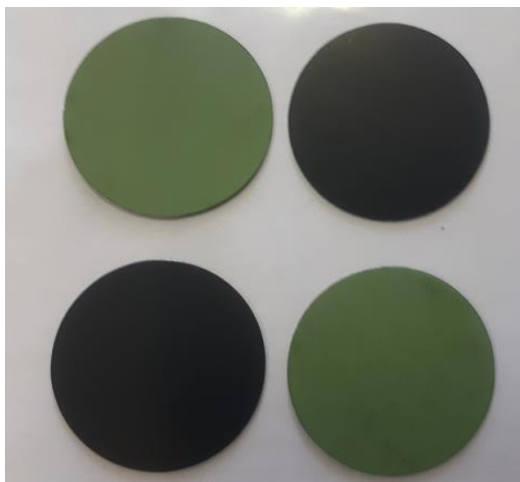
برای اندازه‌گیری منحنی جریان ولتاژ در این مطالعه از دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات که در شکل (۴-۵) نشان داده شده است، استفاده شده است. این دستگاه قابلیت اندازه‌گیری تا ۵ ولت و ۲ آمپر را دارد.



شکل (۴-۵) دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات

۴-۲-۵- پیل سوختی اکسید جامد

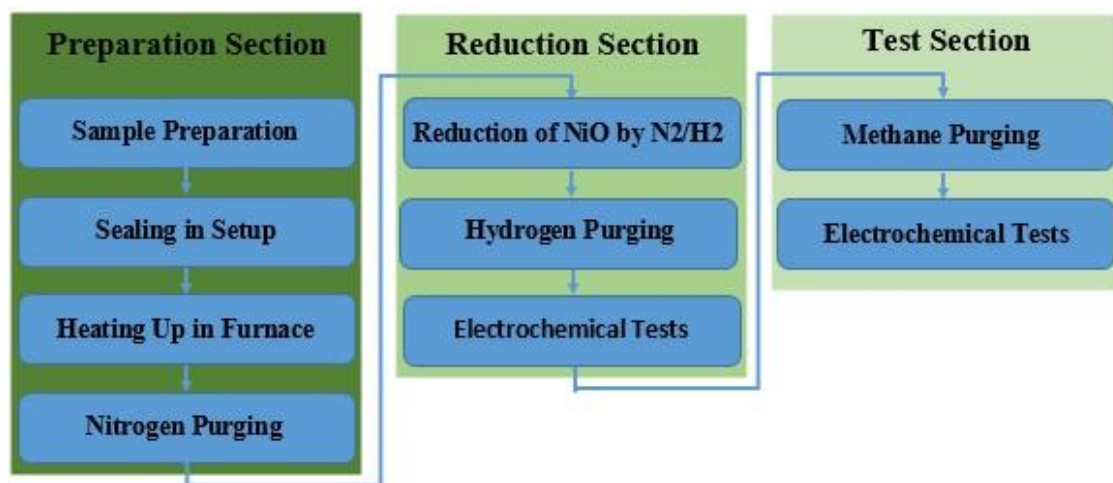
سله‌های مورد استفاده از نوع پیل‌های سوختی اکسید جامد بر پایه آند می‌باشد، که قطر آنها ۲/۵ سانتیمتر می‌باشد و چند نمونه از آن در شکل (۵-۵) نشان داده شده است:



شکل (۵-۵) نمونه ای از سله‌های مورد استفاده در مطالعات آزمایشگاهی

۵-۲-۵- فرایند انجام آزمون

از آنجا که امکان خرابی پیل سوختی در آماده سازی و انجام تست وجود دارد، فرایند آزمون از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. این فرایند همانطور که فلوچارت آن در شکل (۶-۵) نشان داده شده است، از سه بخش آماده سازی پیل سوختی، فرایند احیا و انجام آزمون تشکیل شده است، که در ادامه گزارش هر کدام از این بخشها توضیح داده می‌شود.



شکل (۶-۵) فلوچارت فرایند انجام آزمون

□ آماده سازی سل

اولین بخش این آزمون آماده‌سازی پیل سوختی می‌باشد، که شامل ایجاد اتصال الکتریکی، آب‌بندی پیل سوختی، بالا بردن دمای کوره و وارد کردن نیتروژن می‌باشد.

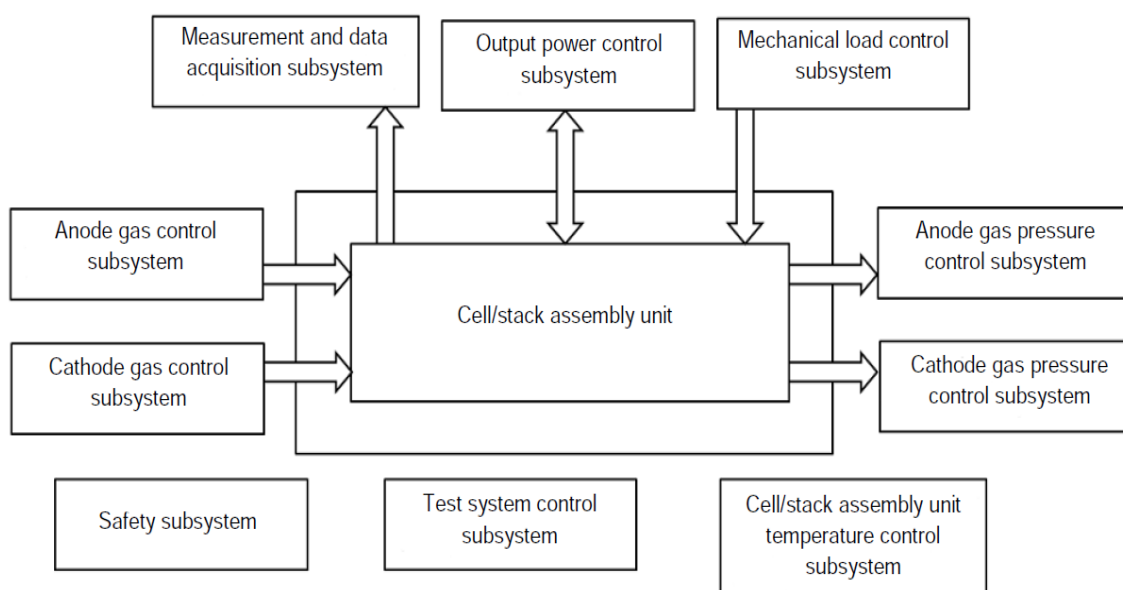
در اتصال الکتریکی نیاز می‌باشد، تماس دو طرف پیل سوختی با سیستم داده‌برداری و اندازه‌گیری صورت گیرد. در این فرایند می‌بایست، هیچ آلودگی از جمله گرد و غبار وارد تجهیز نشود. در ادامه با توجه به خطرات ناشی از نشستن سوخت به فضای داخل کوره لازم می‌باشد، تا آب‌بندی بصورت کامل انجام گیرد. در این مرحله نباید هیچ تنش مکانیکی به پیل سوختی وارد شود و پیل سوختی می‌بایست، به گونه‌ای در تجهیز قرار گیرد، که امکان هیچ حرکتی برای پیل سوختی وجود نداشته باشد. سپس با توجه به اینکه دمای عملکردی ۸۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد، کوره به تدریج شروع به گرم شدن می‌کند. در این فرایند نیاز است، تا جهت جلوگیری از هر گونه تنش حرارتی، نرخ افزایش دما کم باشد. به همین دلیل کوره با نرخ ۱ درجه در دقیقه گرم می‌شود. آخرین فعالیت در این مرحله وارد کردن نیتروژن به بخش آند می‌باشد، چرا که در صورت وجود اکسیژن در سیستم، وارد کردن هیدروژن می‌تواند بسیار خطرناک باشد. از آنجا که نیتروژن یک گاز بی‌اثر می‌باشد، تزریق آن می‌تواند، منجر به تخلیه اکسیژن از سیستم گردد. این فرایند به مدت ۳۰ دقیقه در آزمایش‌های صورت گرفته انجام شده است.

□ احیا

بعد از آماده‌سازی پیل سوختی، فعالیتهای مربوط به فرایند احیا با هدف مهیا شدن شرایط انجام آزمون می‌شود. این بخش شامل احیا با هیدروژن رقیق شده، پایدار کردن عملکرد سل و اندازه‌گیری ولتاژ مدار باز می‌باشد. در مرحله احیا با هیدروژن رقیق شده اکسید نیکل در آند احیا و به نیکل تبدیل می‌شود. در این حالت مخلوط هیدروژن با نیتروژن که غلظت هیدروژن در آن ۵ درصد می‌باشد، وارد آند می‌شود و سپس هیدروژن با اکسیژن اکسید نیکل واکنش می‌دهد و منجر به احیا کاتالیست می‌شود. غلظت بالای هیدروژن می‌تواند، نرخ احیا را بالا ببرد و در نتیجه منجر به ایجاد تنش‌های زیاد ناشی از انقباض کاتالیست به دلیل احیا شود. با توجه به ساختار پیل‌های سوختی مورد استفاده با حذف اکسیژن تخلخل آند از ۰/۲ به ۰/۳۵ می‌رسد. پس از احیا نیاز می‌باشد از پایداری عملکرد پیل سوختی و همچنین عدم وجود عیب در آن اطمینان حاصل کرد. در همین راستا در ابتدا حد مشخصی از پایداری برای پارامترهای مختلف مشخص می‌گردد و با اندازه‌گیری این داده‌ها در فواصل زمانی مشخص و محاسبه اختلاف آنها، پایداری عملکرد پیل سوختی مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس برای مشخص کردن عیوب احتمالی ولتاژ مدار باز اندازه گرفته می‌شود. این آزمون وجود هر گونه نشستی و یا ناخالصی را در دو طرف سل مشخص می‌کند. با اندازه‌گیری ولتاژ مدار باز وضعیت عملکردی سل در زمانهای مختلف را می‌توان مورد بررسی قرار داد [۱۳۷].

□ انجام آزمون

پس از اطمینان از پایداری عملکرد و عدم وجود عیب، انجام آزمون که مهمترین بخش مطالعه تجربی می‌باشد، انجام می‌گیرد. در این مرحله ابتدا متان به سیستم با دبی کم افزوده می‌شود و سپس میزان آن به تدریج افزایش می‌یابد، تا به مقدار در نظر گرفته شده برای انجام آزمون برسد. سپس اندازه‌گیری‌های مورد نیاز انجام می‌شود. برای اندازه‌گیری منحنی جریان-ولتاژ همانطور که اشاره شد، از دستگاه پتانسیوستات-گالوانوستات استفاده می‌شود. در این حالت اندازه‌گیری می‌تواند، به دو صورت گالوانودینامیک و پتانسیودینامیک انجام شود. در روش گالوانودینامیک، ولتاژ با تغییر جریان الکتریکی و در روش پتانسیودینامیک، جریان الکتریکی با تغییر ولتاژ اندازه‌گیری می‌شود [۱۳۷]. در این مطالعه از آنجا که هدف، قرار گرفتن پیل سوختی در جریان‌های الکتریکی متفاوت جهت مشخص کردن ولتاژ آن می‌باشد، از روش گالوانوستاتیک برای اندازه‌گیری استفاده می‌شود. شکل (۵-۷) یک سیستم آزمون مربوط به سل را نشان می‌دهد.



شکل (۵-۷) طراحی گرافیکی از یک سیستم آزمون کامل برای پیل سوختی اکسید جامد [۱۳۸]

۵-۳- کلیات، مبانی و آماده سازی نمونه در آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

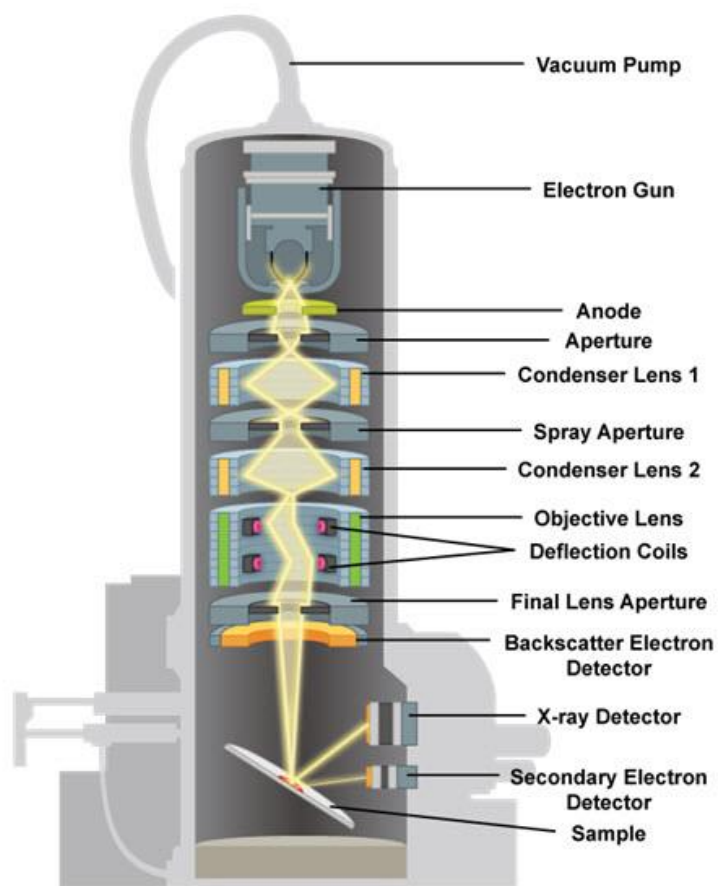
همان طور که از نام این دستگاه نیز مشخص است، SEM میکروسکوپی است، که به جای پرتوی نور از پرتوی الکترونی برای بزرگنمایی (تصویربرداری) استفاده می‌کند. در این نوع از میکروسکوپ یک منبع تولید الکترون (تفنگ الکترونی)^۱ وجود دارد که با اعمال ولتاژ مشخصی به درجه حرارتی معین رسیده و الکترون ساطع می‌کنند. سپس الکترون‌های ساطع شده به صورت پرتوی الکترونی به سطح نمونه برخورد می‌کند. هدایت و جابجایی پرتوی الکترونی بر سطح نمونه توسط لنزهای مغناطیسی داخل میکروسکوپ انجام می‌شود (شکل ۵-۸). تفنگ الکترونی می‌تواند از جنس تنگستن، هگزابورید لانتانیم یا نشر میدانی (FEG)^۲ باشد، که البته در میکروسکوپ‌های الکترونی مدرن از دو مورد آخر استفاده می‌شود. FEG از جهت مکانیزم تولید پرتوی الکترونی نسبت به دو نوع دیگر متفاوت است؛ چرا که به جای استفاده از حرارت در تهییج الکترونی، از پدیده تونلی^۳ در سطح یک صفحه فلزی (کریستال تنگستن) بهره می‌برد، که این خود مزایای زیادی دارد، از جمله کاهش دمای کاری نسبت به تنگستن و افزایش درخشندگی^۴؛ هر چند که نیازمند خلاء بیش‌تر است، که خود یک نقطه ضعف محسوب می‌شود. جدول (۵-۱) مقایسه‌ای میان انواع تفنگ الکترونی مورد استفاده در میکروسکوپ‌های الکترونی را ارائه می‌دهد.

¹ - electron gun

² Field Emission Gun

³ Tunneling

⁴ Brightness



شکل (۵-۸) نمای ظاهری و ساختار میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).

جدول (۵-۱) مقایسه‌ای میان انواع تفنگ الکترونی در میکروسکوپ‌های الکترونی [۱۳۹].

		Thermal emission		Field emission		
		W	LaB ₆	Schottky type ZrO/W	Thermal emission W(100)	Cold emission W(310)
Brightness: 5×10^5 (A/cm ² /sr) at 200 kV		1	10	1,000	1,000	1,000
Source size		50 μm	10 μm	0.1–1 μm	10–100 nm	10–100 nm
Energy window (eV)		2.3	1.5	0.6–0.8	0.6–0.8	0.5–0.7
Operating conditions	Vacuum (Pa)	10 ⁻³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸
	Temperature (K)	2,800	1,800	1,800	1,600	300
Emission	Current (nA)	1–10	50–100	1–10,000	1–10,000	1–10,000
	Short-term stability (%)	1	1	1	5	7
	Long-term stability (%/h)	1	3	1	6	5
	Current efficiency (%)	100	100	10	10	1
Life span (h)		120	1,000	>3,000	>3,000	>3,000

در SEM زمانی پرتوی الکترونی به سطح نمونه برخورد می‌کند، در اثر برخورد با نمونه و برهم‌کنش پرتوی الکترونی با نمونه فعل و انفعالاتی رخ می‌دهد، که پدیده‌هایی چون تولید اشعه ایکس، الکترون‌های اوزه^۱، الکترون‌های ثانویه (SE)^۲، الکترون‌های برگشتی (BSE)^۳ و پرتوی ایکس مشخصه^۴ را موجب می‌گردد. منطقه‌ای از نمونه که از برخورد پرتوی الکترونی متأثر می‌گردد، حجم برهم‌کنش^۵ نامیده می‌شود که ظاهری گلابی شکل دارد (شکل (۵-۹)).

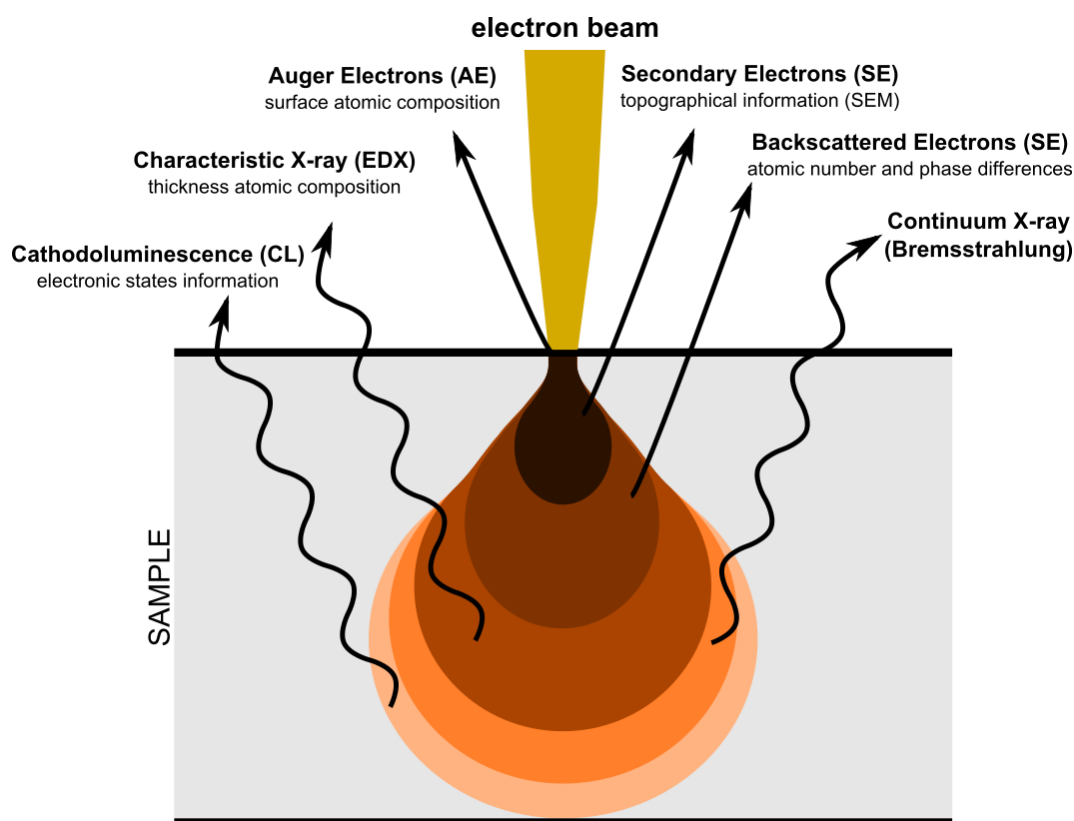
^۱ Auger Electrons

^۲ Secondary Electrons

^۳ Backscattered Electrons

^۴ Characteristic X-Ray

^۵ Interaction Volume



شکل (۵-۹) حجم برهم‌کنش پرتوی الکترونی اولیه با نمونه در SEM

در ادامه توضیح مختصری برای هر یک از فعل و انفعالات فوق‌الذکر ارائه می‌گردد.

- الکترون‌های بازگشتی:

زمانی که پرتوی الکترونی به نمونه برخورد می‌کند، بخشی از الکترون‌های اولیه بدون هیچ برهم‌کنشی با ماده، از آن خارج می‌شوند که به الکترون‌های بازگشتی (BSE) معروف‌اند.

- الکترون‌های ثانویه:

در زمان برخورد پرتوی الکترونی اولیه، تعدادی از الکترون‌های آن با برخی از الکترون‌های لایه ظرفیت مدار الکترونی اتم ماده برخورد کرده و آن‌ها را از مدار خود و ماده خارج می‌کنند. چنین الکترون‌هایی الکترون‌های ثانویه (SE) نامیده می‌شوند.

- پرتوی ایکس مشخصه:

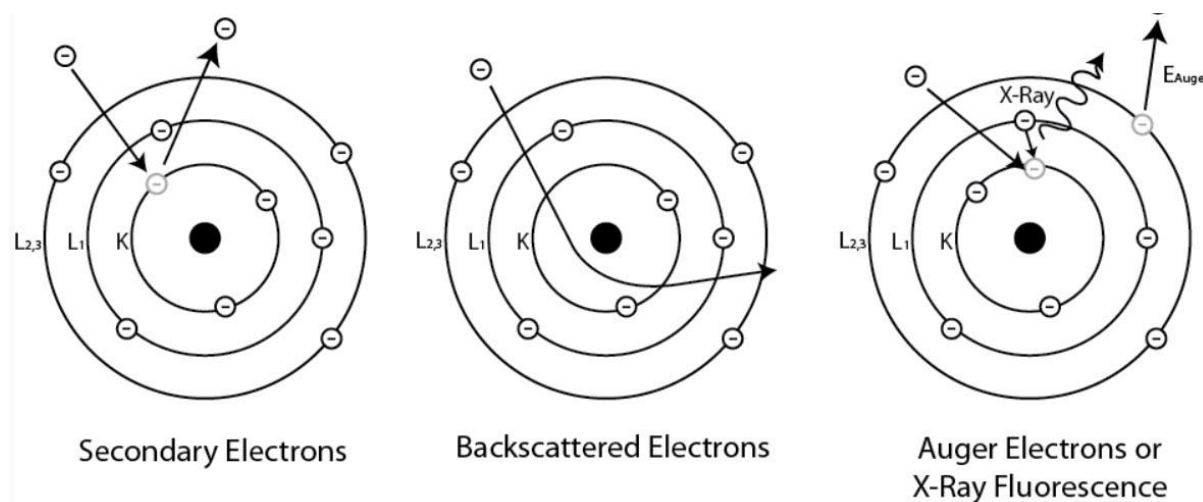
قسمتی از الکترون‌های ماده در اثر برخورد پرتوی الکترونی اولیه با نمونه انرژی گرفته، تهییج شده و به مدار الکترونی بالاتری منتقل می‌شوند، که در نتیجه آن یک جای خالی الکترونی به وجود می‌آید. حال برای رسیدن اتم به حالت پایدار، یک الکترون از مدار دیگر به جای خالی منتقل می‌گردد، که طی این نقل و انتقال الکترونی، یک پرتوی ایکس ساطع می‌شود، که به آن پرتوی ایکس مشخصه گویند. از این پرتو در آنالیز طیف سنجی اشعه ایکس (EDXS و یا EDS)^۱ جهت آنالیز عنصری نمونه استفاده می‌گردد.

- الکترون‌های اوزه:

پرتوی ایکس مشخصه فوق‌الذکر در برخورد با تعدادی از الکترون‌های ماده، آن‌ها را از مدار خود و ماده خارج نماید. چنین الکترون‌هایی را الکترون‌های اوزه می‌نامند.

¹ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

تعاریف بالا به صورت شماتیک در شکل (۵-۱۰) نشان داده شده است. هر یک از فعل و انفعالات فوق‌الذکر کاربرد خاصی دارند مثلاً از الکترون‌های برگشتی و اشعه ایکس بدست آمده در SEM، به ترتیب در ایجاد تصویر از نمونه و آنالیز عنصری آن استفاده می‌گردد.



شکل (۵-۱۰) شماتیکی از مفهوم و چگونگی ایجاد الکترون‌های بازگشتی، ثانویه و انرژی پایین^۱ و نیز پرتوی ایکس مشخصه در میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) [۱۴۰]

عمق منطقه تهیج شده به ولتاژ شتاب‌دهنده پرتوی الکترونی وابسته است. الکترون‌های ثانویه در اثر برهم‌کنش غیرالاستیک الکترون‌های اولیه برخورد کننده با الکترون‌های لایه ظرفیت اتم‌های نمونه بدست می‌آیند، که سطح مهم و قابل توجهی از کنتراست تصویر بدست آمده در SEM حاصل از آشکارسازی این الکترون‌ها است، که خود از اختلاف عدد اتمی عناصر موجود در ترکیب نمونه ناشی می‌شود [۱۴۱]. عناصر با عدد اتمی کمتر، الکترون‌های ثانویه کم‌تری ایجاد می‌کنند و در نتیجه تیره‌تر به نظر می‌رسند. ولتاژ شتاب‌دهنده پایین ($< 5 \text{ kV}$) منجر به حجم برهم‌کنش پایین می‌گردد و در نتیجه اکثر الکترون‌های ثانویه از عمق $0.1 \mu\text{m}$ و یا کمتر از سطح نمونه به آشکارساز می‌رسند، که تصاویر با وضوح بالا^۲ را موجب می‌گردد. همچنین، این ولتاژ پایین، باعث کاهش آسیب به نمونه توسط پرتوی الکترونی اولیه و نیز تقلیل بار الکتریکی سطح نمونه‌های عایق/ نیمه‌رسانا می‌شود [۱۴۱]. برای اطلاعات بیشتر از مبانی علمی، محاسبات و طراحی میکروسکوپ‌های الکترونی به ویژه SEM به مراجع [۱۴۲-۱۴۴] مراجعه گردد.

۱-۳-۵- آماده سازی نمونه

از آن جایی که دستگاه SEM به همراه دستگاه آنالیز شیمیایی خود در استحصال اطلاعات مختلفی شامل تصاویر توپوگرافی در بزرگنمایی‌های بالا و اطلاعات شیمیایی (آنالیز عنصری) از نمونه‌های متفاوت کاربرد دارد، بایستی به صورت معمول در خلأ بالا و در محیط کاملاً خشک برای حصول باریکه الکترونی با انرژی بالا برای تصویربرداری و آنالیز شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند. نمونه‌هایی که داخل دستگاه SEM قرار می‌گیرند باید کاملاً خشک، دارای رسانایی بالا و در ابعاد مناسب باشند، تا در کنار فراهم نمودن شرایط مناسب برای رسیدن به نتیجه مورد نظر، از سلامت دستگاه در برابر هر گونه آسیبی اطمینان حاصل گردد. علی‌رغم شرایط ذکر شده، انواع مختلفی از

¹ Auger Electrons

² High Resolution

نمونه‌ها وجود دارند، که شرایط فوق را ندارند به عنوان مثال بیشتر نمونه‌ها یا کاملاً خشک نبوده و یا نارسا و دارای مقادیر کمی از مایعات هستند. به همین دلیل، یکسری آماده‌سازی روی نمونه‌هایی که دارای شرایط مناسب برای قرارگیری در دستگاه SEM نیستند، انجام می‌گیرد و از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد.

از طرف دیگر با توجه به کاربردهای مختلف SEM از جمله ارائه اطلاعاتی درباره توپوگرافی سطح، مورفولوژی ذرات، ترکیب شیمیایی مواد، بلورشناسی و غیره، ارتباط تنگاتنگی ما بین نحوه آماده‌سازی نمونه و نوع اطلاعاتی که از نمونه مورد نیاز است، وجود دارد و در نتیجه روش آماده‌سازی نمونه می‌تواند کاملاً متفاوت باشد.

قبل از تصویربرداری نمونه توسط دستگاه نیاز به آماده‌سازی نمونه است، که روش آن به عواملی چون جنس، سختی، اندازه، کیفیت سطح بستگی دارد. اصولاً نمونه‌ها باید به صورت جامد یا مایعی با فشار بخار کم باشند. در آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز SEM، روش‌های پولیش و اچ متالوگرافی^۱ استاندارد، برای مواد رسانا کفایت می‌کنند. مواد نارسا معمولاً با لایه نازکی از کربن، طلا و یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. برای پوشش‌دهی، پودرها باید بر روی یک فیلم رسانا مانند آلومینیوم پخش شده و کاملاً خشک گردند. همچنین نمونه‌ها بایستی عاری از مایعات با فشار بخار بالا مانند آب، محلول‌های پاک‌کننده آلی و روغنی باقیمانده باشند.

به طور کلی در آنالیز با SEM، نمونه‌ها باید از اندازه مناسبی برخوردار، در شرایط خلأ پایدار و رسانای جریان الکتریکی باشند. بیشتر فلزات از این ویژگی‌ها برخوردار هستند، ولی در مورد سرامیک‌ها و پلاستیک‌ها، پوشش‌دهی آن‌ها با پوشش رسانای الکتریکی عمده مشکل را برطرف می‌کند. به طور کلی، آماده‌سازی نمونه‌ها برای آنالیز با SEM موارد زیر را در بر می‌گیرد: نمونه‌برداری مناسب، آماده‌سازی خاص نمونه‌های مختلف بر حسب اندازه، شکل و جنس آنها، تمیز و خشک کردن نمونه‌ها، چسباندن نمونه‌ها روی جانمونه‌ای و پوشش‌دهی نمونه در صورت نیاز و ایجاد اتصال الکتریکی بین نمونه و جانمونه‌ای.

نمونه‌هایی را که توسط دستگاه SEM مورد تحلیل و آنالیز قرار می‌گیرند، می‌توان بر حسب نحوه آماده‌سازی آن‌ها به چهار گروه عمده زیر تقسیم نمود:

- مواد فلزی و آلیاژهای فلزی
- سرامیک‌ها، مواد معدنی و انواع خاکها
- پلیمرها و موادی که دارای فشار بخار پایینی هستند
- مواد زیستی

مراحل کلی آماده‌سازی نمونه‌های با مواد مختلف به شرح زیر می‌باشد:

- ۱- برش نمونه بر حسب جنس و سایز نمونه
- ۲- سنگزنی نمونه
- ۳- مانت کردن نمونه در صورت نیاز
- ۴- سنباده‌زنی نمونه
- ۵- تمیزکاری نمونه
- ۶- اچ کردن نمونه در صورت نیاز
- ۷- تمیزکاری پس از اچ نمونه
- ۸- خشک کردن نمونه

۹- پوشش‌دهی نمونه در صورت مانت شدن و یا داشتن ترکیب غیررسانا

البته بسته به نوع ماده مورد مطالعه، برخی از مراحل فوق حذف می‌گردند. مقایسه‌ای میان انواع مواد، ویژگی‌های و مراحل آماده‌سازی مورد نیاز آن‌ها در جدول (۵-۲) ارائه شده است.

علاوه بر موارد اشاره شده، در تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی، می‌بایست نکات زیر رعایت شود:

(۱) در مورد نمونه‌های شکست، نیازی به مراحل ذکر شده در بالا نیست و نمونه پس از شکست و تمیزکاری توسط دستگاه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

(۲) معمولاً نوع اچ مورد نیاز برای نمونه‌های فلزی، اچ شیمیایی است، که با استفاده از محلول اچ انجام می‌گیرد.

¹ Metallographic Etching

۳) اچ کردن نمونه‌های سرامیکی کار بسیار مشکلی است و معمولاً بر حسب جنس نمونه، بر اساس سعی و خطا از روش‌های مختلف اچ کردن استفاده می‌شود، ولی عمومی‌ترین روش اچ برای نمونه‌های سرامیکی، روش اچ حرارتی است.

۴) به دلیل این که نمونه‌های سرامیکی معمولاً دارای درصد تخلخل بالایی هستند، پیشنهاد شده است، که این نمونه‌ها تا حد ممکن کوچک بریده شود، تا هنگام خلأ شدن محفظه دستگاه، دچار مشکل نگردند.

۵) معمولاً به علت درصد بالای تخلخل در نمونه‌های سرامیکی، بهتر است، نمونه‌ها قبل از قرارگیری درون جا نمونه‌ای دستگاه، در آون و یا اتوکلاو، در دمای بالاتر از ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شوند.

۵) پلیمرها به علت ساختار زنجیره‌ای با استحکام پایین خود، با قرار گرفتن در معرض پرتو الکترونی، ممکن است در اثر برخورد پرتوی الکترونی، زنجیره‌ها گسسته و مانع از نتیجه‌گیری مطلوب و موجب آلودگی دستگاه SEM شوند. در چنین حالتی می‌توان از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)^۱ استفاده نمود یا اینکه شرایط کاری دستگاه را با توجه به نمونه تغییر داد و ولتاژ یا جریان آن کاهش داد.

¹ - Field Emission-SEM

جدول (۲-۵) مقایسه ای میان انواع مواد، ویژگی های و مراحل آماده سازی مورد نیاز آن ها برای آنالیز با SEM

نوع نمونه	مثال ها	ویژگی ها	عدد اتمی (Z)	مراحل آماده سازی نمونه								
				برش	سنگ زنی	مانت	سنباده زنی	تمییزکاری	اچ	تمیزکاری پس از اچ	خشک کردن	پوشش دهی
فلزات	فلزات و آلیاژهای فلزی	از نظر شیمیایی کاملاً پایدار، مقاوم در برابر پرتوی الکترونی، رسانا	۴-۹۲	✓	✓	در صورت نیاز	✓	✓	✓	در صورت نیاز	✓	در صورت نیاز (همراه با ترکیات نارسانا)
سرامیک ها	سرامیک ها، شیشه ها، سیمان، بتن، سنگ ها، کانی ها، نیمه هادی ها، مواد معدنی	از نظر شیمیایی کاملاً پایدار، مقاوم در برابر پرتوی الکترونی، نارسانا، ترد، سخت و معمولاً دارای تخلخل بالا	۱-۲۰	✓	✓	در صورت نیاز	✓	✓	✓	در صورت نیاز	✓	✓
پلیمرها	کاغذ، پشم، پارچه، انواع پلاستیک ها، رزین ها، رنگ های پلیمری (آلی)، پلیمرهای صنعتی	مقاومت شیمیایی و مکانیکی نسبتاً خوب، مقاوم نبودن در برابر پرتوی الکترونی (خطر گسستگی ساختار زنجیره ای در اثر پرتوی الکترونی)، نارسانا	۱-۲۰	در صورت نیاز	-	در صورت نیاز	-	✓	-	-	✓	✓
مواد زیستی	کربوهیدرات ها، باکتری ها، بافت های زنده گیاهی و جانوری	معمولاً دارای درصد قابل توجهی آب، مقاوم نبودن در برابر پرتوی الکترونی (تخریب پذیر)، نارسانا	۱-۲۰	نمونه گیری			✓	تثبیت شیمیایی		✓	✓	✓

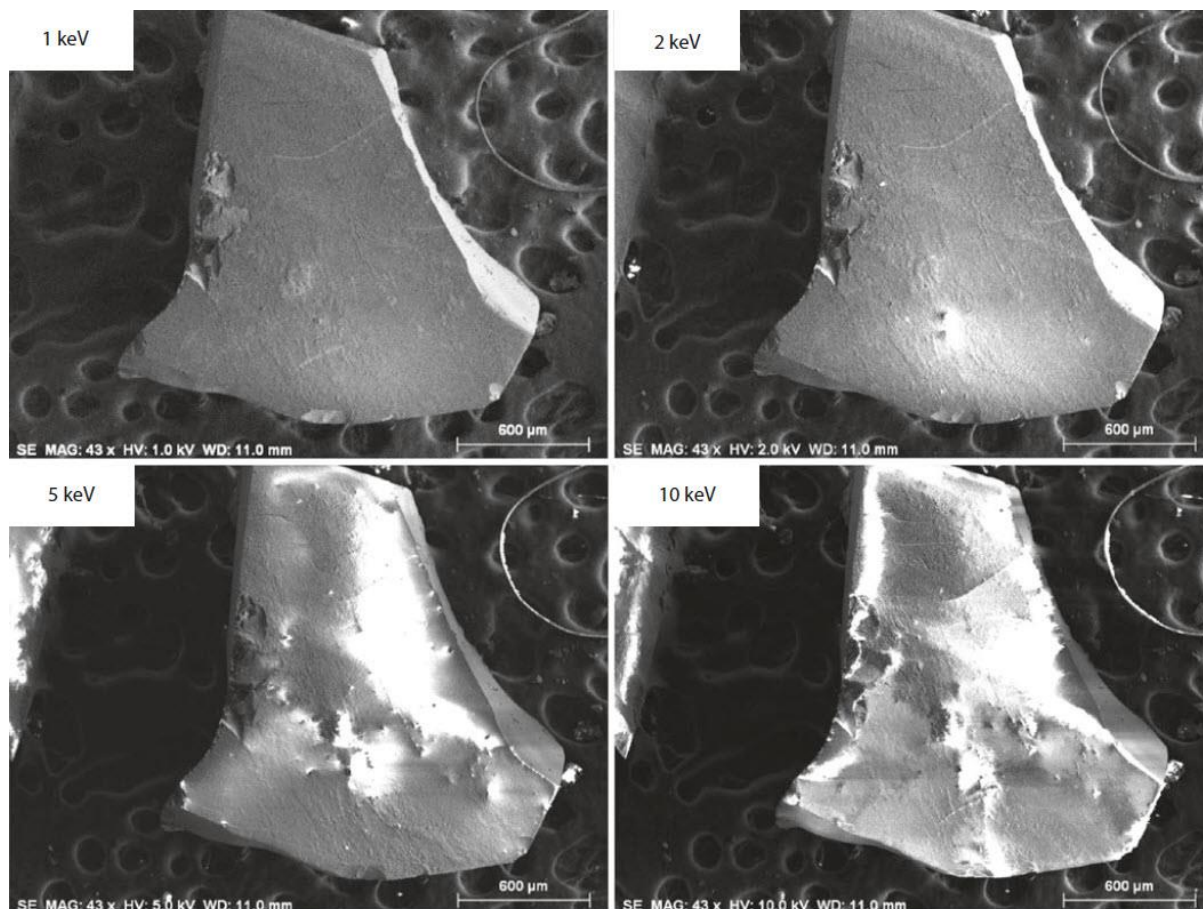
۲-۳-۵- پوشش دهی نمونه ها

برای نمونه‌های نیمه‌رسانا و نارسانا، با برخورد پرتو الکترونی، الکترون‌ها بر سطح نمونه تجمع یافته و پدیده‌ای به نام شارژ^۱ روی می‌دهد، که به طور همزمان موجب انحراف پرتوی الکترونی از مسیر مستقیم خود می‌گردد. این پدیده به شکل نقاط بسیار روشن در تصویر SEM دیده می‌شود؛ به همین علت، نمونه‌ها با لایه‌ای بسیار نازک از یک ماده رسانا که معمولاً طلا، طلا/ پالادیوم، پلاتین و یا کربن هستند، پوشش داده می‌شوند. شکل (۵-۱۱) پدیده شارژ الکترون‌ها بر سطح یک قطعه کوارتزی بدون پوشش را نشان می‌دهد، که با افزایش میزان انرژی پرتوی الکترونی اولیه، این پدیده تشدید می‌گردد. معمولاً برای بررسی توپوگرافی و کریستالوگرافی نمونه از پوشش طلا و یا طلا/ پالادیوم استفاده می‌شود؛ زیرا ضریب برگشتی الکترون عنصر طلا بیش‌تر از بقیه عناصر بوده و ریزدانه‌تر است. در آنالیز شیمیایی نمونه، پوشش کربن مورد استفاده قرار می‌گیرد، که به دلیل عدد اتمی پایین عنصر کربن می‌باشد و کم‌ترین تاثیر را بر نتایج آنالیز شیمیایی بر جای می‌گذارد. پلاتین از ضریب برگشتی خوبی برخوردار است، اما در مقایسه با طلا درشت دانه‌تر است. در پوشش‌دهی نمونه‌ها از دو روش کندوپاش^۲ [۱۴۵] و پوشش‌دهی از طریق تبخیر در خلأ بالا^۳ [۱۴۵] استفاده می‌گردد. معمولاً ضخامت پوشش چیزی در حدود زیر ۲۰ نانومتر است، که در روش کندوپاش توسط جریان و زمان، ضخامت این لایه قابل تغییر است. در جدول (۵-۳) مقایسه‌ای میان سه نوع پوشش متداول در آنالیز SEM ارائه شده است. همچنین تصاویری از دستگاه‌های کندوپاش و پوشش‌دهی تبخیری در خلأ بالا در شکل (۳-۵) تصاویر SEM از رسوب کربن در آند پیل سوختی اکسید جامد را نشان می‌دهند. برای مطالعه بیش‌تر و کامل‌تر در مورد نحوه آماده‌سازی نمونه‌های مختلف با مواد متفاوت پیشنهاد می‌گردد [۱۴۵].

¹ Charging Phenomena

² High Energy Ion Beam Sputtering

³ High Vacuum Evaporation Coating



شکل (۱۱-۵) تصاویر SEM از پدیده شارژ الکترون‌ها بر روی سطح یک قطعه کوارتزی بدون پوشش و اثر افزایش انرژی پرتوی الکترونی اولیه بر تشدید آن [۱۴۳]

جدول (۳-۵) مقایسه‌ای میان سه نوع پوشش متداول مورد استفاده در SEM [۱۴۵].

Property	Gold	Platinum	Palladium
Density (Kg m^{-3})	19300	21450	12020
T-Conduction (W.cm)	3.17	0.716	0.718
Resistivity ($\mu\text{ohm.cm}$)	2.40	10.0	11.0
Evaporation-T ($^{\circ}\text{C}$)	1738	2363	1839
Sputter yield at 600eV	2.8	1.6	2.4



(a)



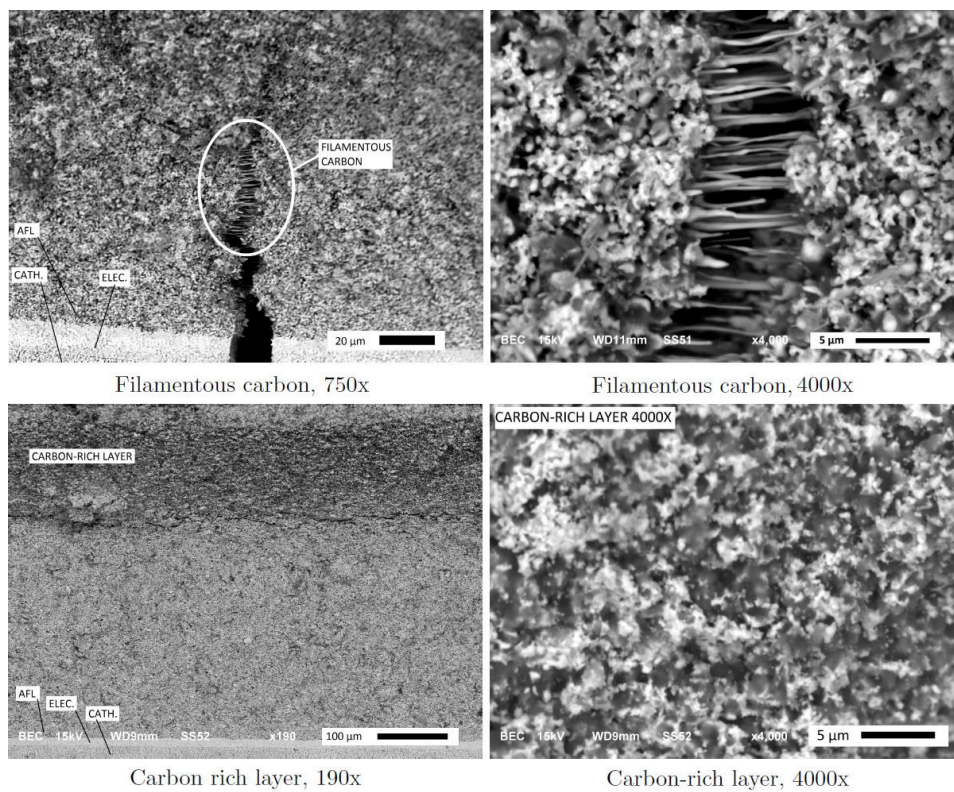
(b)

شکل (۱۲-۵) تصاویری از دو دستگاه (a) کندوپاش [۱۴۶] و (b) پوشش دهی تبخیری در خلأ بالا مورد استفاده در پوشش دهی نمونه‌ها برای آنالیز با SEM [۱۴۵]

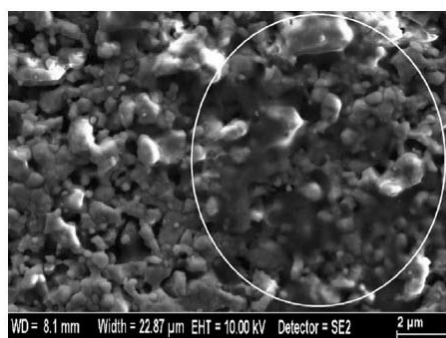
نمونه‌ای از تصاویر SEM که توسط آقای Kuhn [۵۷] در طی مطالعات دوره دکتری خود در زمینه رسوب کربن در آند SOFC طی فرآیند رفورمینگ داخلی با بخار آب، تهیه شده است در شکل (۵-۱۳) نشان داده شده است. همچنین تصاویر SEM و داده‌های آنالیز عنصری بدست آمده از آنالیز EDXS حاصل از تحقیقات خانم Subotić و همکارانش [۶۴] در زمینه رسوب کربن در آند SOFC و راه‌حل‌های بازیابی آن، در شکل (۵-۱۴) ارائه گشته است.

۳-۳-۵- مراکز ارائه خدمات SEM در ایران

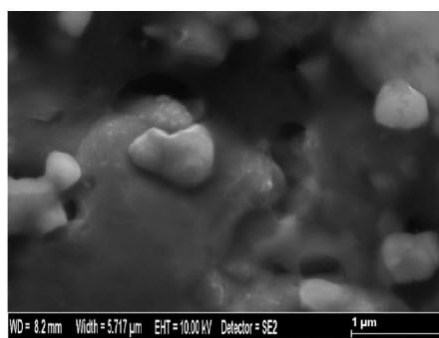
آمار دقیقی از تعداد و محل‌های انواع SEM قدیمی و جدید فعال و موجود در ایران در دسترس نیست. با این حال می‌توان با مراجعه به وبسایت شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو [۱۴۷] ستاد توسعه فناوری نانو کشور و با جستجوی کلمه "میکروسکوپ الکترونی"، مراکز ارائه دهنده خدمت مذکور را به همراه آدرس و شماره تماس آن‌ها و در برخی موارد دقت دستگاه‌ها، مشاهده نمود. در عین حال از مراکز دولتی و خصوصی مشهوری که در زمینه خدمات آزمایشگاهی دانشگاهی و صنعتی ارائه خدمت می‌کنند، می‌توان مواردی چون مرکز خدمات آزمایشگاهی دانشگاه صنعتی شریف (تهران) [۱۴۸]، بنیاد علوم کاربردی رازی (تهران-شهر قدس) [۱۴۹]، مرکز پژوهش‌های متالورژی رازی (تهران-شهر قدس) [۱۵۰] و بیم گستر تابان (تهران) [۱۵۱] را نام برد.



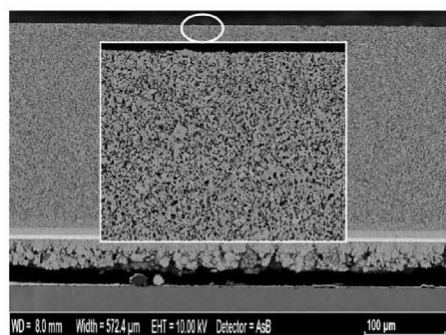
شکل (۱۳-۵) تصاویر SEM از رسوب کربن در آند SOFC [۵۴].



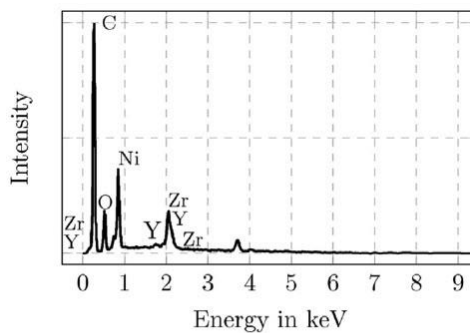
(a) Anode surface covered with carbon
2 μm



(b) Carbon surface 1 μm



(c) Cross-section of the anode



(d) EDX-analysis of the anode covered with carbon

شکل (۱۴-۵) تصاویر SEM از رسوب کربن در آند SOFC به همراه داده‌های آنالیز عنصری EDXS [۶۴]

فصل ۶: نتایج

۱-۶- مقدمه

در این مطالعه با هدف رسیدن به روشهایی جهت حذف مشکلات ناشی از نشست کربن در پیل‌های سوختی اکسید جامد به بررسی روشهایی جهت جلوگیری و حذف کربن رسوب کرده پرداخته می‌شود، در این راستا یک مدل عددی با استفاده از نرم‌افزار کامسول بر اساس هندسه و شرایط مرزی تهیه شده است و تاثیر روشهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. روشهایی که در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته است، عبارتند از:

- افزایش چگالی جریان
- افزایش دما
- تغییر سرعت جریان ورودی
- افزودن بخار آب
- افزودن هوا
- افزودن دی‌اکسید کربن
- افزودن هیدروژن

در این مطالعه تاثیر روشهای مختلف بر توزیع غلظت واکنش‌دهنده‌ها، دما، نرخ فرایندهای رفورمینگ، نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن، ضرایب فعالیت کربن در سه واکنش مربوط به نشست کربن نشان داده شده است و با استفاده از دو روش دیاگرام سه‌تایی و ضریب فعالیت کربن امکان نشست و حذف کربن رسوب کرده مورد بررسی قرار گرفته است.

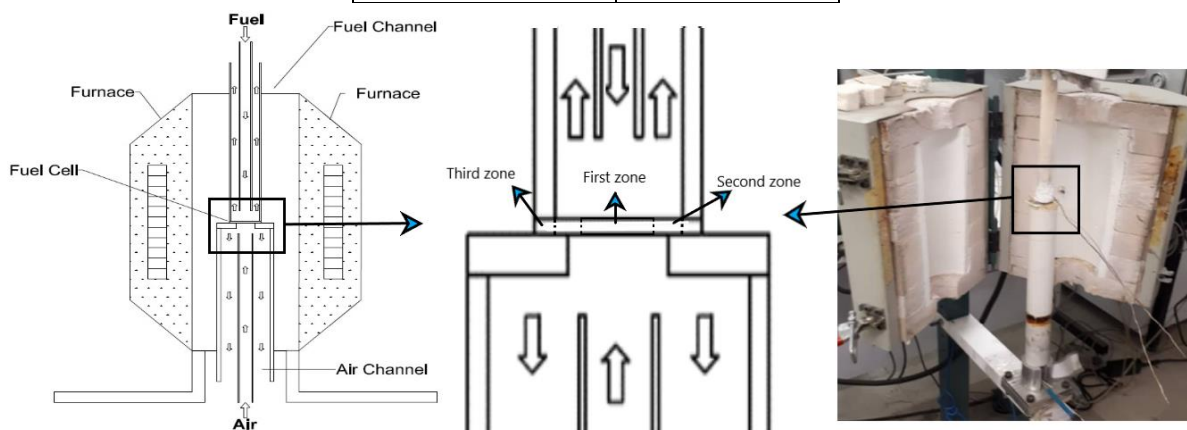
علاوه بر این با هدف بررسی تاثیر شرایط مرزی مختلف هندسه مسئله، همانطور که در شکل (۱-۶) نشان داده شده است، به سه بخش تقسیم شده است، که واکنشهای الکتروشیمیایی تنها در بخش اول و واکنشهای رفورمینگ در هر سه ناحیه انجام می‌شود. با توجه به شرایط مرزی مشخص شده، تنها مسیر ورود و خروج جریان به ناحیه سوم، مرز بین دو ناحیه دوم و سوم می‌باشد.

همانطور که در شکل (۱-۶) نشان داده شده است، سیستم شامل دو مسیر جداگانه برای تامین سوخت آند و هوای کاتد می‌باشد. هر کدام از بخشها شامل دو لوله تو در تو می‌باشد، که لوله با قطر کوچکتر به عنوان مسیر ورودی و لوله با قطر بزرگتر برای خروج محصولات واکنش در نظر گرفته شده است. جنس لوله ورودی مربوط به بخش سوخت از جنس کوارتز و جنس سایر لوله‌ها آلومینا می‌باشد. پیل سوختی که در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته است، از نوع پایه آند^۱ می‌باشد و قطر آن ۲/۵ سانتیمتر و مساحت سطح فعال آن یک سانتیمتر مربع می‌باشد. مشخصات مربوط به پیل سوختی و حالت پایه در جدول (۱-۶) ارائه شده است:

¹ Anode Support

جدول (۶-۱) مشخصات مورد استفاده در شبیه‌سازی

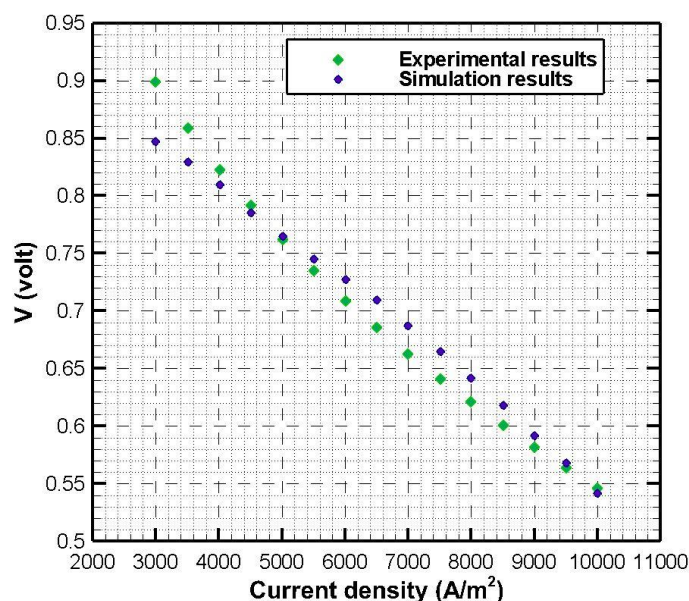
پارامتر	مقدار
تخلخل	۳۵ درصد
ضخامت آند	۴۰۰ میکرومتر
ضخامت کاتد	۲۵ میکرومتر
ضخامت الکترولیت	۱۵ میکرومتر
قطر پیل سوختی	۲/۵ سانتیمتر
چگالی جریان	۶۰۰۰ آمپر بر مترمربع
دمای کاری	۸۰۰ درجه سانتیگراد



شکل (۶-۱) هندسه مسئله مورد مطالعه

۶-۲- صحنه گذاری

با توجه به اینکه برای استفاده از مدل توسعه داده شده نیاز به اطمینان از صحت آن می‌باشد، می‌بایست نتایج بدست آمده با استفاده از شبیه‌سازی با نتایج آزمایشگاهی مقایسه شود و میزان اختلاف نتایج حاصل از این دو مطالعه مشخص شود. به همین منظور در ابتدا یک پارامتر که قابلیت مشخص شدن در هر دو روش را دارد، انتخاب می‌شود. با توجه به محدودیتهای موجود در آزمایش پیل‌های سوختی اکسید جامد پارامتر قابل انتخاب جهت مقایسه، منحنی جریان-ولتاژ می‌باشد. در همین راستا نتایج بدست آمده برای منحنی جریان-ولتاژ از دو روش بدست آمده با هم مقایسه و در شکل (۶-۲) مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج بدست آمده مدل ایجاد شده از دقت قابل قبولی برخوردار می‌باشد، به‌طوری‌که بیشترین خطا در حدود ۵/۹ درصد برای چگالی جریان ۳۰۰۰ آمپر بر متر مربع و متوسط خطا در حدود ۲/۳ درصد می‌باشد.

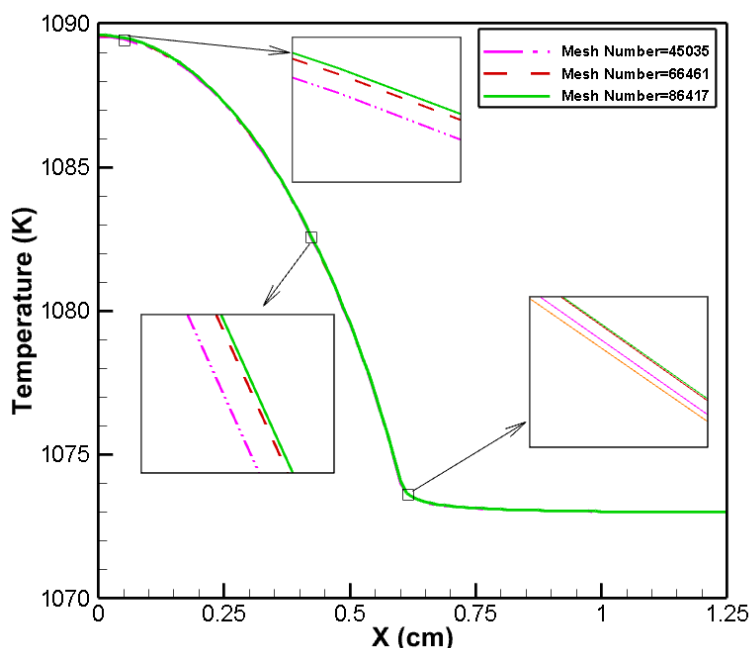


شکل (۲-۶) مقایسه منحنی ولتاژ-جریان حاصل از مطالعات تجربی و عددی

مدل ایجاد شده در گام بعدی می‌بایست، مستقل از شبکه‌بندی باشد، به گونه‌ای که نتایج بدست آمده برای چند شبکه‌بندی مختلف می‌بایست با هم مقایسه شود. به همین منظور برای سه شبکه مختلف ارائه شده در جدول (۲-۶) شبیه‌سازی انجام و نتایج با هم برای میزان غلظت متان و دما در مرکز ناحیه ۱ مقایسه شده است. علاوه بر این از آنجا که برای یک شبکه سازگاری در محدوده‌هایی که دارای گرادیان بالا می‌باشد، اهمیت دارد، توزیع دما برای سه شبکه اشاره شده در شکل (۳-۶) نشان داده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده و میزان اختلاف نتایج بین شبکه‌های مختلف، شبکه‌بندی با تعداد مش ۶۶۴۶۱ شبکه برای شبیه‌سازی انتخاب شده است.

جدول (۲-۶) مقادیر ولتاژ بدست آمده برای شبکه بندی های مختلف در ولتاژ ۰/۷ ولت

تعداد مش	غلظت متان	دما
45035	0.411484	1089.542
66461	0.415377	1089.588
86417	0.416193	1089.602



شکل (۳-۶) تغییرات توزیع دما برای سه شبکه‌بندی مختلف

۳-۶- بررسی تاثیر چگالی جریان

یکی از پارامترهای عملکردی که می‌تواند بر روی نشست کربن تاثیر بگذارد، چگالی جریان می‌باشد. جریان الکتریکی تعیین کننده نرخ واکنش‌های الکتروشیمیایی و میزان انتقال اکسیژن از سمت کاتد به آندها می‌باشد. با افزایش انتقال یون‌های اکسیژن ناشی از افزایش چگالی جریان و در نتیجه افزایش نسبت مولی اکسیژن می‌توان تا حد زیادی از نشست کربن جلوگیری کرد. در همین راستا سعی شده است، برای چهار چگالی جریان ۲۰۰۰، ۴۰۰۰، ۶۰۰۰ و ۸۰۰۰ آمپر بر متر مربع مدل شبیه سازی شده را اجرا و نتایج به دست آمده را ارائه کرد. جداول (۲-۶) تا (۵-۶) و شکل‌های (۴-۶) تا (۶-۲۴) نتایج بدست آمده از این شبیه‌سازی‌ها را ارائه می‌دهد.

با افزایش چگالی جریان و در نتیجه نرخ واکنش‌های الکتروشیمیایی حرارت تولیدی ناشی از این واکنش‌ها افزایش می‌یابد و همان طوری که در شکل (۴-۶) نشان داده شده است، دما در مرکز ناحیه ۱ از ۱۰۸۳ به ۱۱۰۰ کلوین افزایش می‌یابد در حالی که در مرکز دو ناحیه دیگر تغییرات دما بسیار ناچیز می‌باشد، که ناشی از عدم انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در این دو ناحیه می‌باشد. از طرف دیگر افزایش نرخ واکنش‌های الکتروشیمیایی منجر به افزایش تولید آب و دی‌اکسید کربن و در نتیجه افزایش غلظت این دو واکنش دهنده در طول پیل سوختی اکسید جامد می‌شود. همانطور که در شکل‌های (۸-۶) و (۹-۶) نشان داده شده است، میزان این تغییرات در ناحیه دوم و سوم کمتر از ناحیه اول می‌باشد. چراکه واکنش‌های اکسیداسیون هیدروژن و مونوکسید کربن در ناحیه فعال انجام می‌شود.

جدول (۳-۶) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای چگالی جریانهای مختلف

	چگالی جریان (آمپر بر متر مربع)	4000	6000	8000	10000
ناحیه اول	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	4.58	6.72	8.83	10.87
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	2.30	3.51	4.61	5.51
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	4.51	7.10	9.74	12.25
ناحیه دوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	3.13	3.98	4.55	4.92
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	2.37	3.84	5.41	6.94
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	3.84	5.84	7.82	9.65
ناحیه سوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	1.95	2.34	2.50	2.51
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	2.00	3.38	4.83	6.22
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	3.02	4.72	6.40	7.94

با افزایش دما و غلظت آب و دی اکسید کربن نرخ فرایندهای رفورمینگ با بخار و با دی اکسید کربن همان طور که در شکل های (۶-۱۰) و (۶-۱۲) نشان داده شده است، افزایش می‌یابد. افزایش نرخ این واکنش ها منجر به افزایش مصرف متان و کاهش غلظت آن در پیل سوختی اکسید جامد می شود. افزایش نرخ فرایندهای رفورمینگ از طرف دیگر منجر به افزایش تولید هیدروژن و مونوکسید کربن می شود، به طوری که علی‌رغم افزایش مصرف آنها در واکنش های الکتروشیمیایی در مرکز سه ناحیه غلظت هیدروژن و مونوکسید کربن افزایش می یابد میزان این افزایش می‌یابد. میزان این افزایش برای هر دو واکنش دهنده در ناحیه سوم بسیار بیشتر از دو ناحیه دیگر است، این امر ناشی از شرایط مرزی این ناحیه و خروج کمترین واکنش دهنده ها از این ناحیه به کانال می باشد.

جدول (۴-۶) غلظت واکنش دهنده ها در مرکز سه ناحیه برای چگالی جریانهای مختلف

	چگالی جریان (آمپر بر متر مربع)	4000	6000	8000	10000
ناحیه اول	متان	0.492	0.422	0.365	0.321
	آب	0.055	0.083	0.110	0.135
	دی اکسید کربن	0.025	0.037	0.049	0.060
	مونوکسید کربن	0.150	0.160	0.165	0.167
	هیدروژن	0.278	0.299	0.311	0.316
ناحیه دوم	متان	0.492	0.423	0.368	0.325
	آب	0.048	0.071	0.093	0.114
	دی اکسید کربن	0.022	0.033	0.043	0.052
	مونوکسید کربن	0.156	0.168	0.177	0.181
	هیدروژن	0.282	0.305	0.320	0.328
ناحیه سوم	متان	0.451	0.368	0.302	0.250
	آب	0.033	0.048	0.063	0.077
	دی اکسید کربن	0.017	0.025	0.034	0.042
	مونوکسید کربن	0.191	0.160	0.165	0.167
	هیدروژن	0.308	0.341	0.365	0.380

با مشخص شدن غلظت واکنش دهنده ها می‌توان امکان نشست کربن را در پیل سوختی اکسید جامد بررسی کرد. از آنجا که در روش دیاگرام سه تایی نیاز به مشخص کردن نسبت سه عنصر کربن هیدروژن و اکسیژن می باشد، با توجه به نسبت مولی های به دست آمده این مقادیر مشخص و در شکل های (۶-۱۳) تا (۶-۱۵) و جدول (۶-۴) نشان داده شده است. با توجه به ورود اکسیژن از سمت کاتد به آند با افزایش چگالی جریان نسبت اکسیژن افزایش می یابد و در نتیجه نسبت هیدروژن و کربن کاهش می یابد. میزان این تغییرات برای اکسیژن همانطور که در شکل (۶-۱۵) و جدول (۶-۵) نشان داده شده است بسیار بیشتر از دو عنصر دیگر می باشد. به دلیل اهمیت اکسیژن در دیاگرام سه تایی و تغییرات زیاد آن فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه نشسته کربن و عاری از آن به میزان قابل توجهی تغییر می کند، همانطور که در شکل (۶-۱۶) و دیاگرام های سه تایی نشان داده شده در شکل های (۶-۱۷) تا (۶-۱۹) ارائه شده ، با افزایش چگالی جریان از ۴۰۰۰ به ۱۰۰۰۰ نقطه عملکردی از نظر نشست کربن در هر سه ناحیه به میزان قابل توجهی به منطقه عاری از نشست کربن نزدیک می‌شود.

جدول (۶-۵) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای چگالی جریانهای مختلف

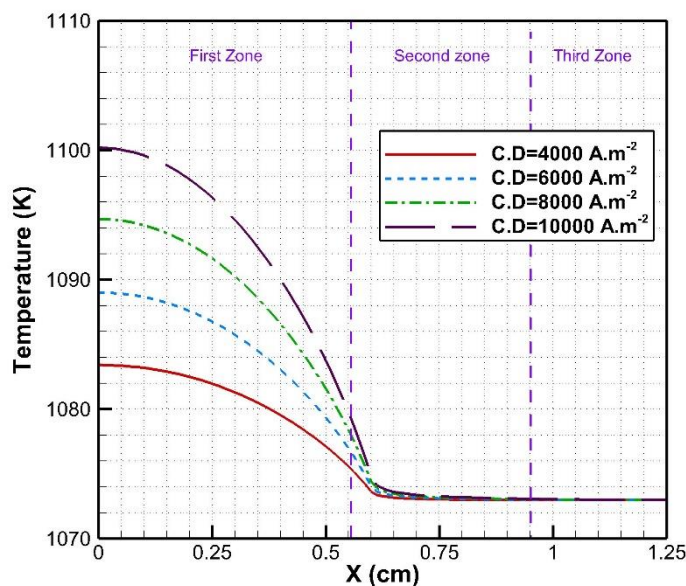
	چگالی جریان (آمپر بر متر مربع)	4000	6000	8000	10000
ناحیه ۱	نسبت کربن	0.188	0.183	0.178	0.174
	نسبت هیدروژن	0.741	0.724	0.708	0.693
	نسبت اکسیژن	0.072	0.094	0.114	0.134
ناحیه ۲	نسبت کربن	0.189	0.185	0.181	0.178
	نسبت هیدروژن	0.741	0.725	0.709	0.695
	نسبت اکسیژن	0.070	0.090	0.110	0.127
ناحیه ۳	نسبت کربن	0.193	0.191	0.189	0.187
	نسبت هیدروژن	0.733	0.712	0.691	0.672
	نسبت اکسیژن	0.075	0.098	0.120	0.140

در روش فعالیت کربن نیز نیاز به محاسبه ضریب فعالیت کربن برای سه واکنش مختلف منجر به تولید کربن می باشد. این ضریب برای واکنش شکست متان، همانطور که در شکل (۶-۲۰) نشان داده شد، با افزایش جریان به دلیل افزایش غلظت هیدروژن و کاهش غلظت متان افزایش می یابد، میزان این افزایش در ناحیه سوم از دو ناحیه دیگر بیشتر می‌باشد. علاوه بر این افزایش دما در ناحیه فعال نیز باعث می شود، رشد این ضریب در این ناحیه کمتر باشد، چرا که دما تأثیر عکس بر روی این ضریب دارد. ضریب مربوط به واکنش بودوارد نیز با افزایش چگالی جریان افزایش می یابد، چرا که غلظت دی اکسید کربن بسیار بیشتر از غلظت مونوکسید کربن افزایش می یابد و از طرف دیگر افزایش دما به خصوص در ناحیه اول باعث افزایش ضریب فعالیت کربن می‌شود، در این واکنش دما رابطه مستقیم با ضریب فعالیت کربن دارد. با توجه به عامل افزایش دهنده دما در این ضریب و همچنین افزایش دما در ناحیه اول در این ناحیه میزان افزایش ضریب فعالیت بسیار بیشتر از دو ناحیه دیگر می باشد. ضریب اکتیویته کربن برای واکنش سنتز معکوس نیز با افزایش چگالی جریان افزایش می‌یابد، تأثیر مستقیم دما بر این ضریب از یک طرف و افزایش بیشتر غلظت آب نسبت به غلظت هیدروژن و مونوکسید کربن باعث می‌شود، میزان افزایش در ضریب فعالیت برای این واکنش همانند واکنش بودوارد در ناحیه یک بیشتر از دو ناحیه دیگر باشد. با توجه به مقادیر به دست آمده برای ضریب فعالیت کربن سه واکنش شکست متان بودوارد و معکوس گاز سنتز مقدار ضریب کلی فعالیت کربن به دست می آید، این ضریب که مقدار آن و همچنین لگاریتم طبیعی آن در شکل های (۶-۲۳) و (۶-۲۴) نشان داده شده است، با توجه به افزایش سه ضریب اشاره شده افزایش می یابد و این افزایش در ناحیه اول بیشتر از دو ناحیه دیگر می‌باشد.

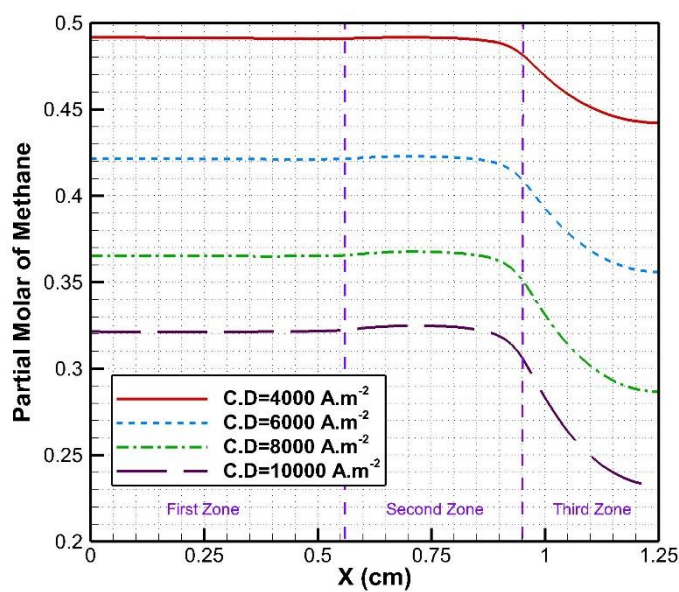
جدول (۶-۶) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای چگالی جریانهای مختلف

چگالی جریان (آمپر بر متر مربع)		4000	6000	8000	10000
ناحیه اول	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	6.81E-05	8.71E-05	1.03E-04	1.16E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	1038.53	1500.87	2036.28	2659.12
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	1194.48	1693.77	2259.85	2907.77
	ضریب کلی فعالیت کربن	84.48	221.43	475.93	895.44
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	4.44	5.40	6.17	6.80
ناحیه دوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	7.71E-05	1.05E-04	1.32E-04	1.57E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	709.93	892.36	1062.18	1229.52
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	860.08	1085.39	1298.38	1510.59
	ضریب کلی فعالیت کربن	47.05	101.41	182.07	290.80
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	3.85	4.62	5.20	5.67
ناحیه سوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	9.98E-05	1.50E-04	2.09E-04	2.75E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	360.03	418.75	467.40	514.84
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	437.41	510.04	569.76	626.91
	ضریب کلی فعالیت کربن	15.72	32.04	55.75	88.76
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	2.75	3.47	4.02	4.49

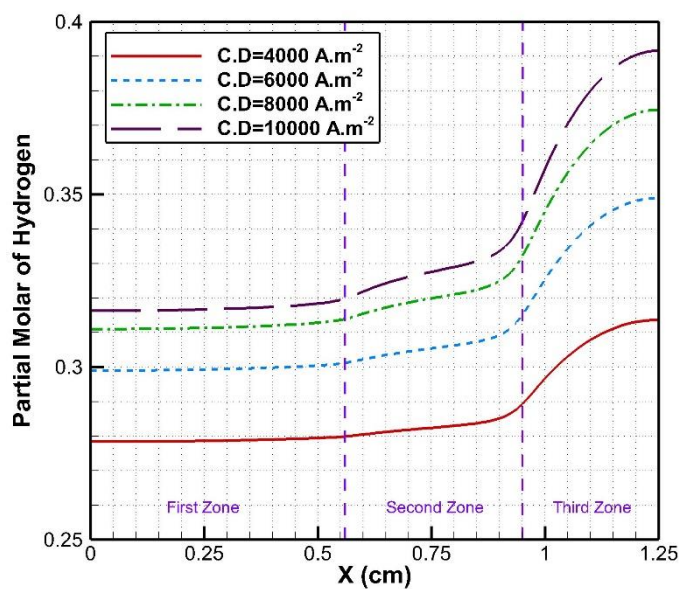
این نتایج نشان می‌دهد، در همه چگالی جریان‌های بررسی شده نشست کربن صورت نمی‌گیرد، درحالی‌که نتایج تجربی و همچنین نتایج به دست آمده از دیاگرام سه تایی خلاف این نتیجه را نشان می‌دهد. در نتیجه این موضوع نشان می‌دهد که روش فعالیت کربن روش مناسبی برای نشسته کربن نمی‌باشد ولی از طرف دیگر روند به دست آمده در این روش با نتایج به دست آمده از دیاگرام سه تایی تطابق دارد، به طوری که با افزایش چگالی جریان امکان نشست کربن کاهش می‌یابد.



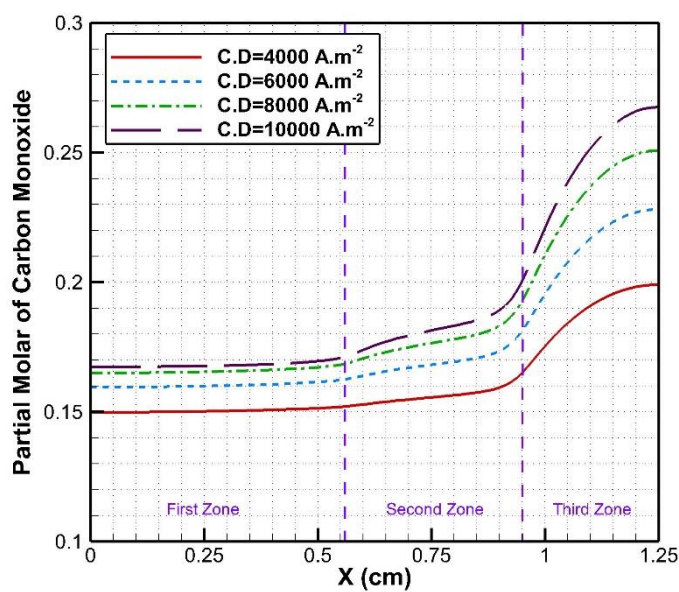
شکل (۶-۴) تاثیر چگالی جریان بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد



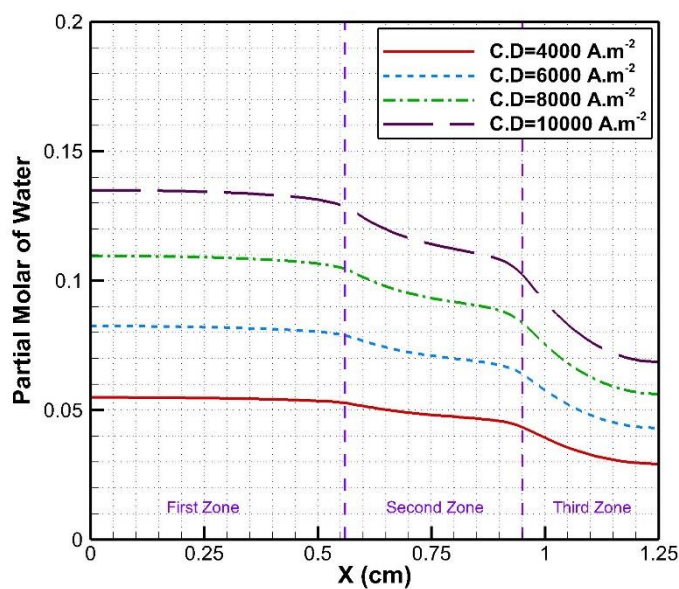
شکل (۵-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



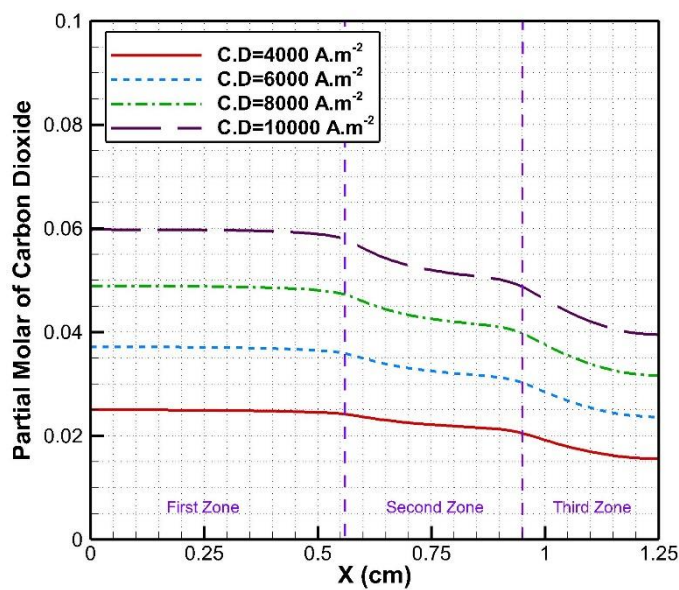
شکل (۶-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



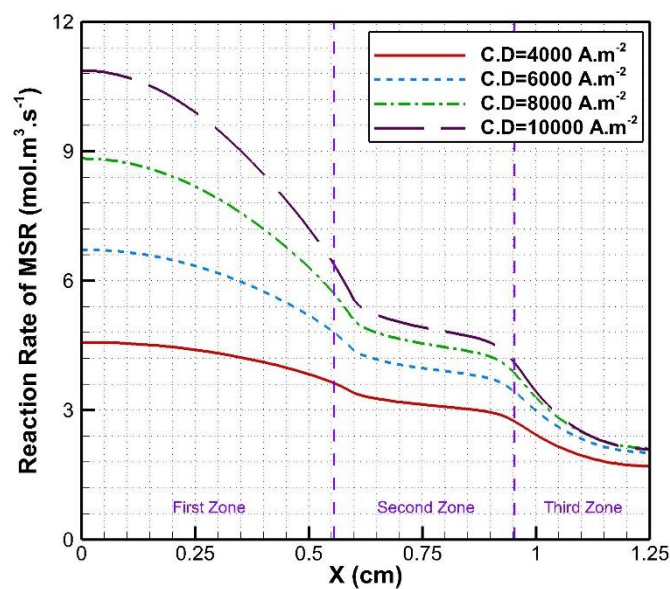
شکل (۶-۷) تاثیر چگالی جریان بر روی غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



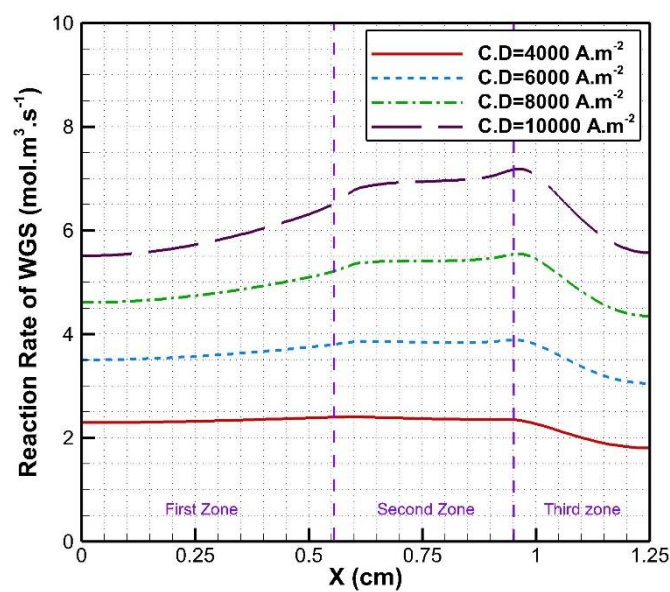
شکل (۶-۸) تاثیر چگالی جریان بر روی غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



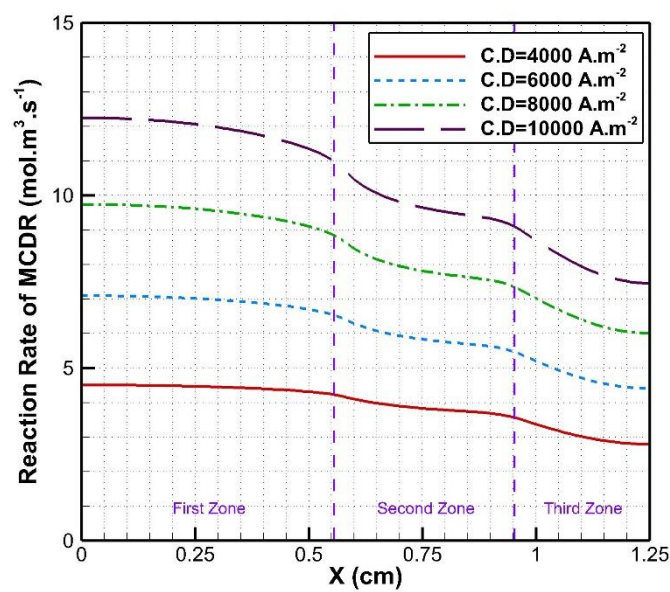
شکل (۹-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



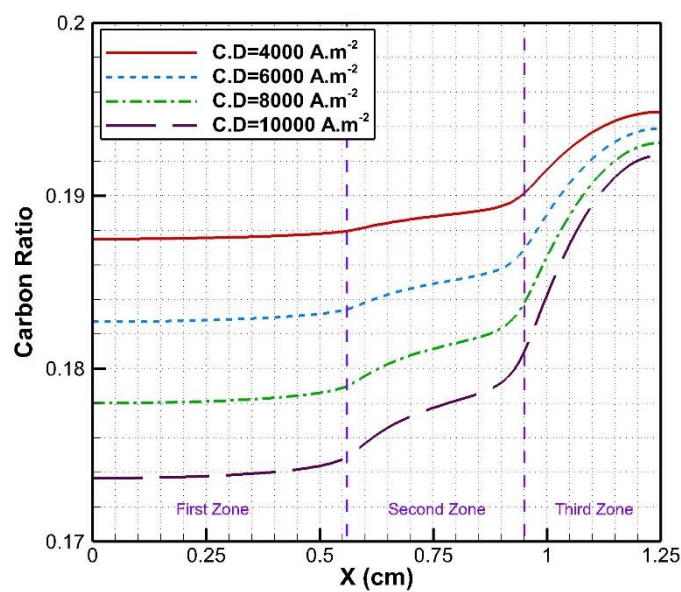
شکل (۱۰-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



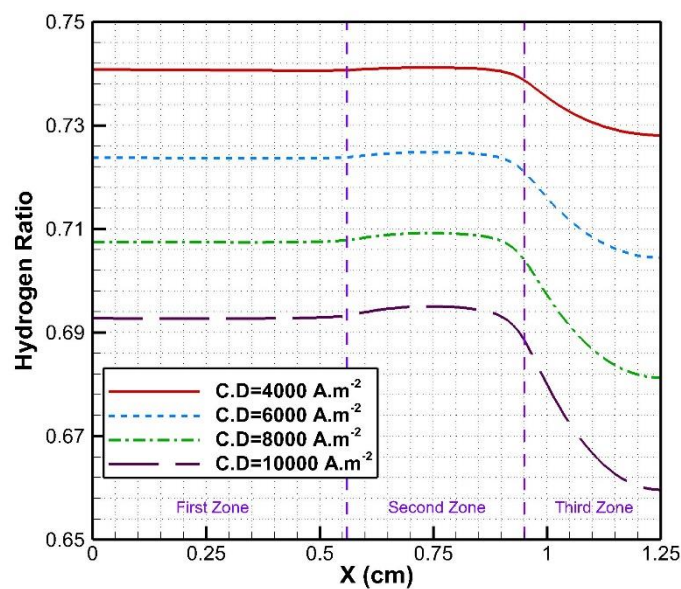
شکل (۱۱-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد



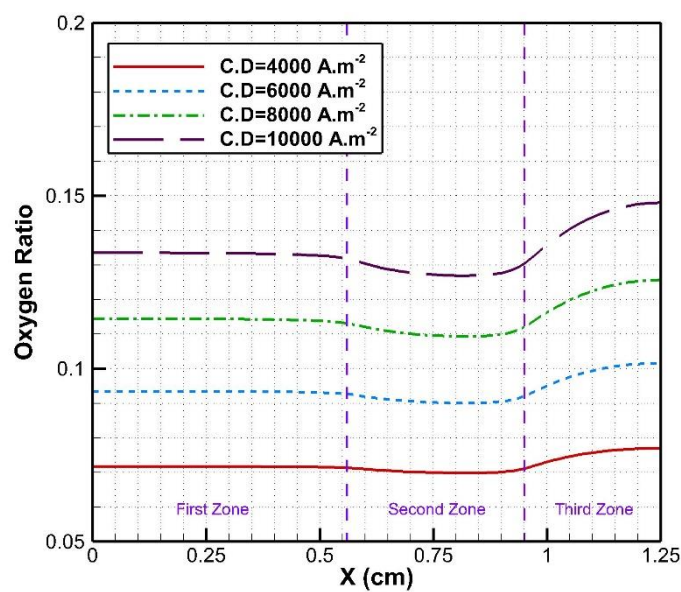
شکل (۱۲-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



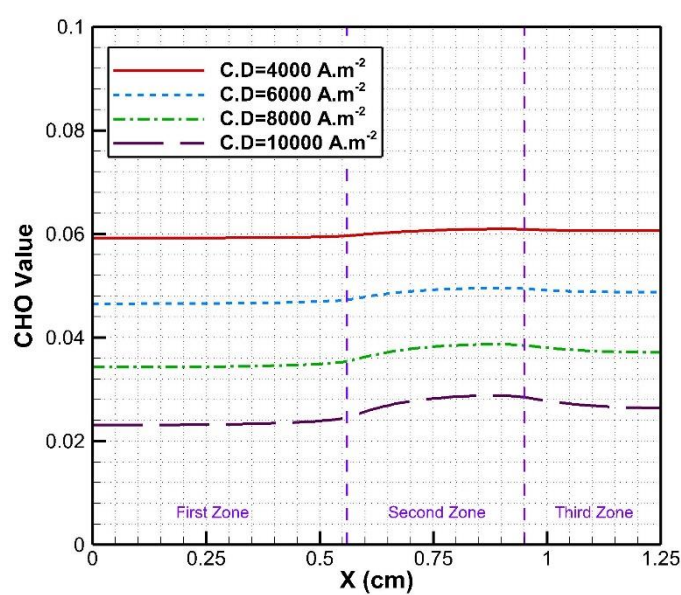
شکل (۱۳-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



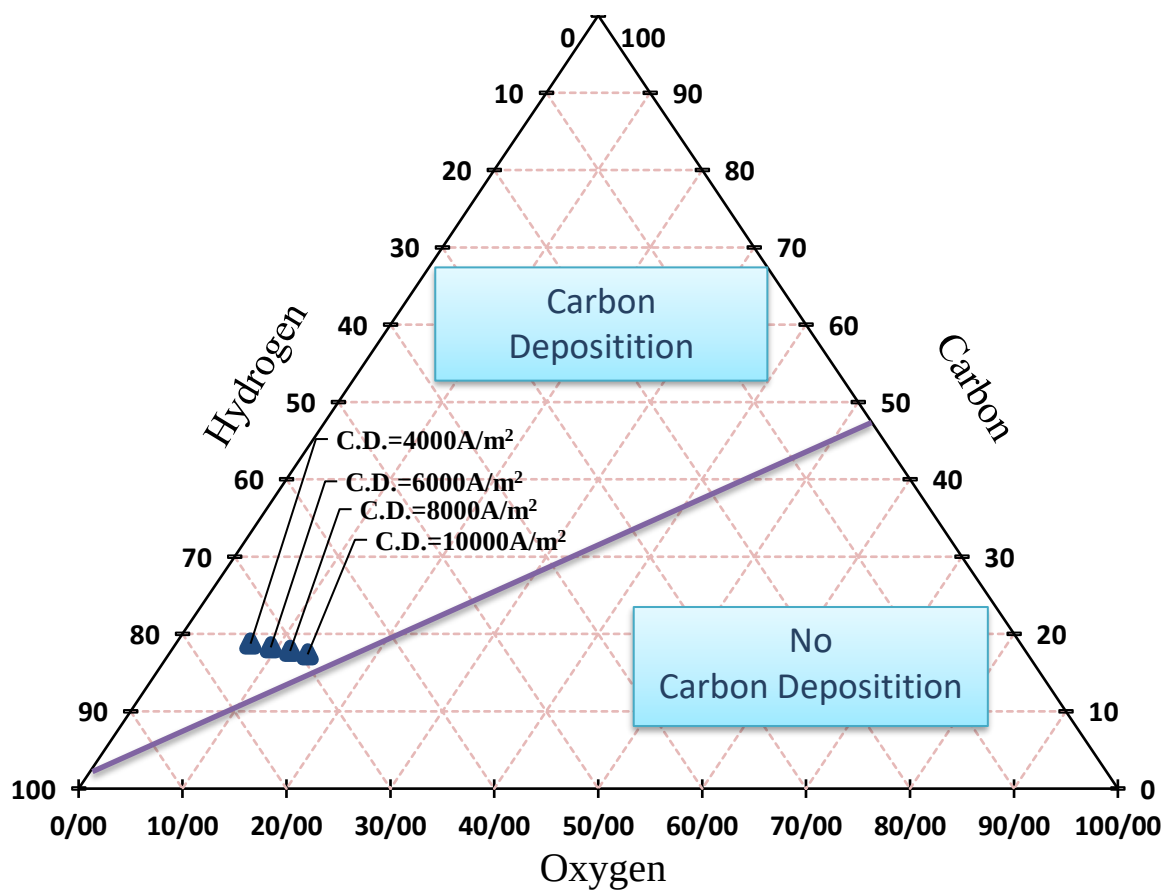
شکل (۱۴-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



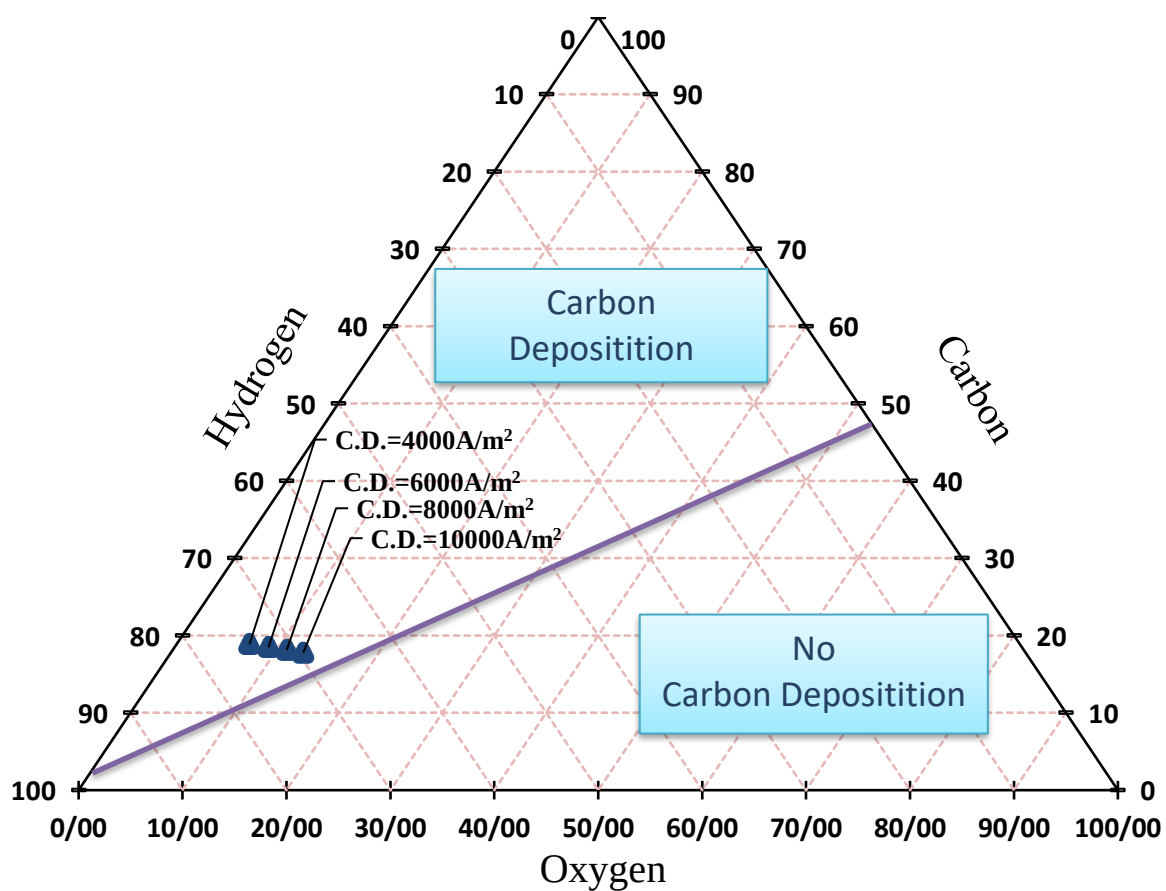
شکل (۱۵-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



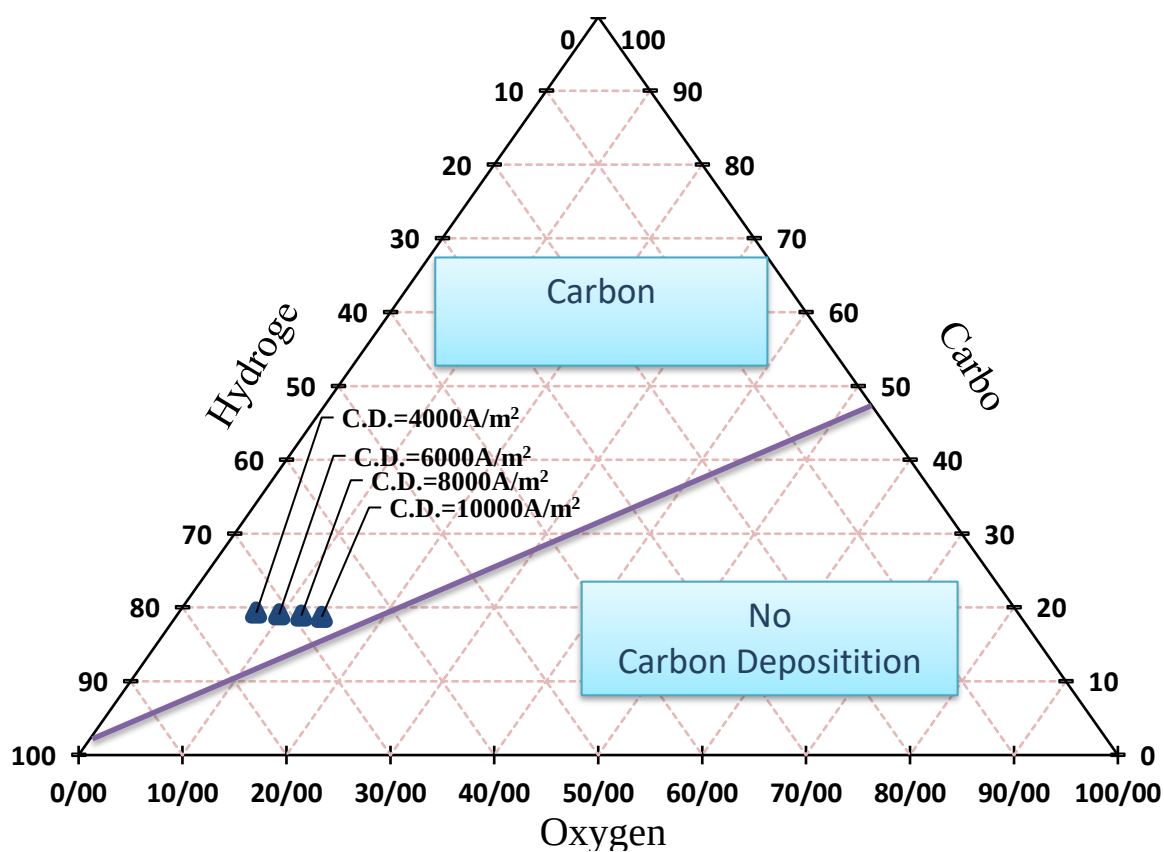
شکل (۱۶-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد



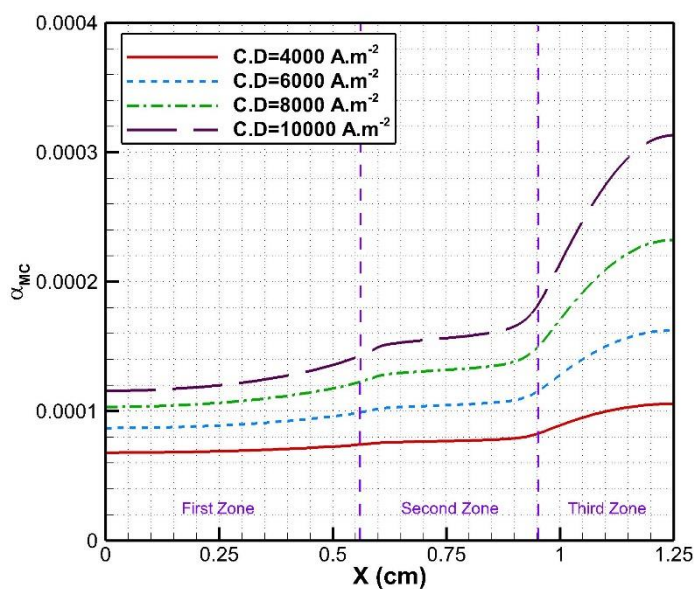
شکل (۱۷-۶) تاثیر چگالی جریان بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی



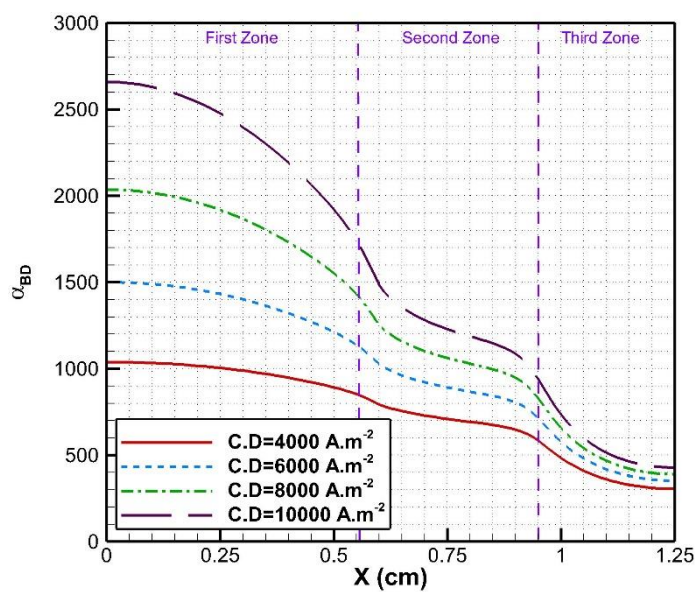
شکل (۱۸-۶) تاثیر چگالی جریان بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی



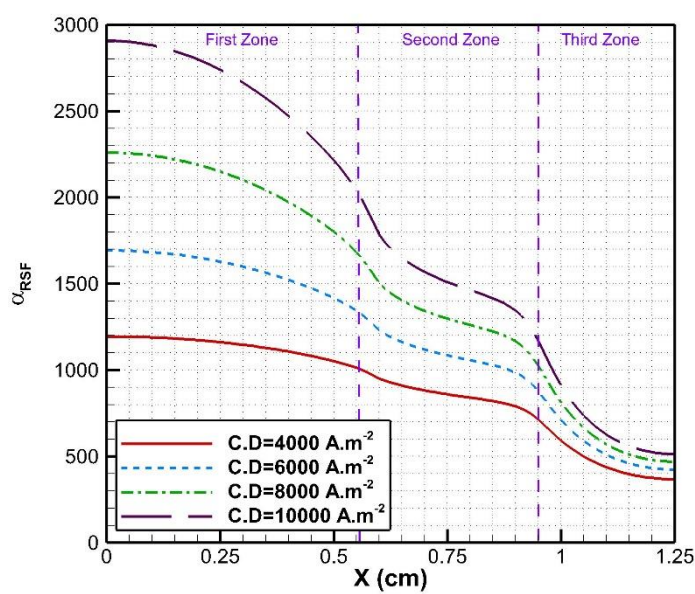
شکل (۱۹-۶) تاثیر چگالی جریان بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی



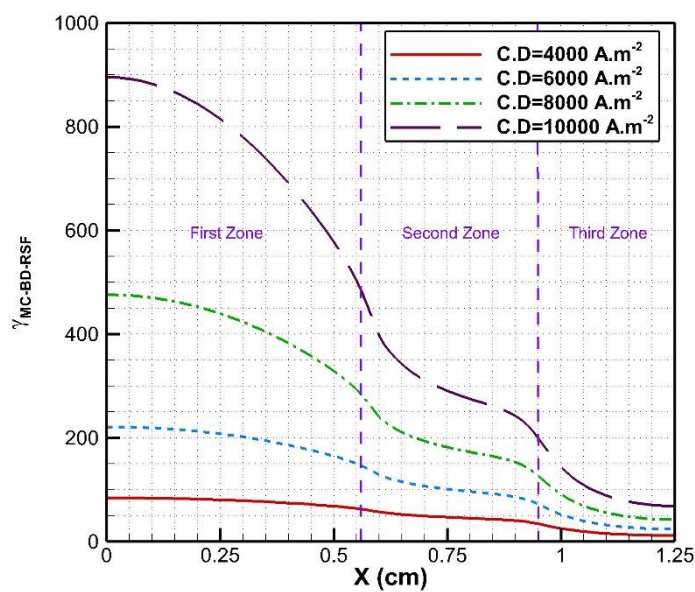
شکل (۲۰-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی ضریب اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



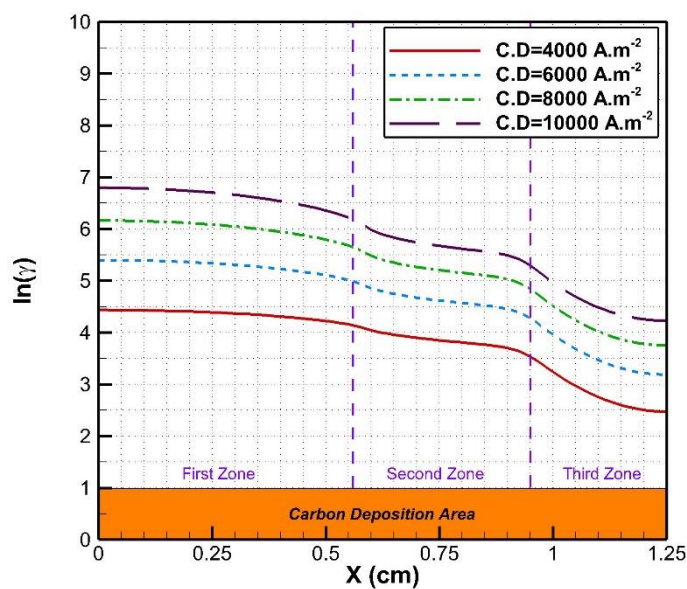
شکل (۲۱-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی ضریب اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۲۲-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی ضریب اکتیویته کربن در فرایند عکس سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۲۳-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی ضریب کلی اکتیویته کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۲۴-۶) تاثیر چگالی جریان بر روی لگاریتم طبیعی ضریب کلی اکتیویته کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد

۴-۶- بررسی تاثیر دما

دمای کاری یکی از پارامترهای عملکردی است، که می‌تواند بر نشست کربن در پیل سوختی اکسید جامد تاثیر بگذارد. چرا که نرخ سه واکنش اشاره شده در زمینه تولید کربن بسیار به دما وابسته است. همان طور که در بخش مرور منابع اشاره شد، مطالعات زیادی در زمینه تاثیر دما بر روی نشست کربن انجام شده است، که در بعضی موارد حتی نتایج ارائه شده خلاف یکدیگر بوده است. به طور نمونه هی و هیل [۲۰] و لین و همکاران [۳۵] تاثیر متفاوتی از دما بر نشست کربن در مطالعات تجربی ارائه کردند هی و هیل [۲۰] افزایش دما را باعث کاهش نشست کربن نتیجه‌گیری کرد در حالی که لین و همکاران [۳۵] اشاره کرد، که نتایج مطالعات نشان می‌دهد، که افزایش دما منجر به افزایش میزان نشست کربن می‌شود. در همین راستا در این مطالعه سعی شده است، تاثیر دما نیز بر امکان نشست کربن با استفاده از دو روش دیگرام سه تایی و فعالیت کربن مورد بررسی قرار بگیرد. در این راستا مدل تهیه شده در کامسول برای ۷ دمای عملکردی مختلف اجرا شده و نتایج آن در این بخش ارائه می‌شود. بازه دمایی در نظر گرفته شده ۷۰۰ تا ۷۵۰ درجه سانتیگراد می‌باشد و به این دلیل این بازه دمایی انتخاب شده است، که دمای بالاتر و یا پایین تر از این بازه با توجه به شرایط پیل سوختی امکان پذیر نمی‌باشد. نتایج به دست آمده در شکل های (۶-۲۵) تا (۶-۴۵) و جدولهای (۶-۶) تا (۶-۱۰) ارائه شده است.

با توجه به تاثیر مستقیم دمای کاری بر روی توزیع دما در پیل سوختی همانطور که در شکل (۶-۲۵) نشان داده شده است، با این افزایش، دما در کل پیل سوختی بالا می‌رود، به طوری که بیشترین دما که در مرکز پیل سوختی می‌باشد، در کمترین حالت ۹۹۲ کلوین و در بیشترین حالت ۱۱۳۸ کلوین می‌باشد. افزایش دما علاوه بر این همان طور که در شکل های (۶-۲۹) و (۶-۳۰) نشان داده شده است، منجر به کاهش غلظت آب و دی اکسید کربن می‌شود. افزایش دما از یک طرف و کاهش غلظت های آب و دی اکسید کربن دو عاملی هستند، که تاثیر عکس بر روی نرخ فرایندهای رفورمینگ با بخار و دی اکسید کربن می‌گذارد. باید این مسئله را اشاره کرد، که بر اساس مطالعات صورت گرفته در فرایند رفورمینگ با بخار، دما و در رفورمینگ با دی اکسید کربن، دما به همراه دی اکسید کربن بیشترین اهمیت را دارا می‌باشد [۱۵۲]. چراکه به دلیل ضریب جذب پایین دی اکسید کربن تغییرات نسبت مولی آن می‌تواند بسیار بر نرخ این واکنش تاثیرگذار باشد. به همین دلیل مشاهده می‌شود، علیرغم اینکه نرخ افزایش رفورمینگ با بخار به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد، نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن با افزایش دما تنها ابتدا اندکی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. با افزایش زیاد نرخ رفورمینگ با بخار و تغییرات کم فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن غلظت متان همانطور که در شکل (۶-۲۶) نشان داده شده است، به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر با افزایش نرخ فرایند رفورمینگ با بخار همانطور که در شکل (۶-۳۱) نشان داده شده است، غلظت مولی دو واکنش دهنده هیدروژن و مونوکسید کربن به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد.

جدول (۶-۷) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای دماهای کاری مختلف

	دما (درجه سانتیگراد)	700	725	750	775	800	825	850
ناحیه اول	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	1.48	2.27	3.37	4.85	4.85	8.96	11.46
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	3.99	4.50	4.59	4.26	4.26	2.41	1.05
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	6.26	6.85	7.21	7.30	7.30	6.63	5.94
ناحیه دوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	0.76	1.22	1.88	2.79	2.79	5.41	7.00
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	3.50	4.07	4.34	4.26	4.26	3.13	2.19
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	4.97	5.53	5.89	6.00	6.00	5.42	4.80
ناحیه سوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	0.55	0.83	1.22	1.72	1.72	3.01	3.67
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	4.41	4.59	4.43	4.01	4.01	2.61	1.80
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	5.01	5.37	5.42	5.19	5.19	4.05	3.29

جدول (۸-۶) غلظت واکنش دهنده‌ها در مرکز سه ناحیه برای دماهای کاری مختلف

	دما (درجه سانتیگراد)	700	725	750	775	800	825	850
ناحیه اول	متان	0.606	0.555	0.508	0.464	0.422	0.383	0.347
	آب	0.151	0.130	0.113	0.097	0.083	0.069	0.057
	دی اکسید کربن	0.058	0.054	0.049	0.043	0.037	0.031	0.025
	مونوکسید کربن	0.072	0.094	0.116	0.138	0.160	0.180	0.200
	هیدروژن	0.112	0.166	0.214	0.258	0.299	0.337	0.371
ناحیه دوم	متان	0.610	0.559	0.510	0.465	0.423	0.383	0.347
	آب	0.135	0.115	0.099	0.084	0.071	0.059	0.048
	دی اکسید کربن	0.051	0.048	0.044	0.038	0.033	0.027	0.021
	مونوکسید کربن	0.083	0.104	0.126	0.147	0.168	0.188	0.207
	هیدروژن	0.121	0.174	0.222	0.265	0.305	0.343	0.377
ناحیه سوم	متان	0.554	0.500	0.452	0.408	0.368	0.332	0.299
	آب	0.109	0.089	0.073	0.059	0.048	0.038	0.029
	دی اکسید کربن	0.050	0.045	0.038	0.032	0.025	0.020	0.014
	مونوکسید کربن	0.129	0.094	0.116	0.138	0.217	0.234	0.250
	هیدروژن	0.158	0.213	0.260	0.303	0.341	0.376	0.407

با مشخص شدن غلظت‌ها و دما می‌توان به بررسی نشست کربن با استفاده از دو روش اشاره شده پرداخت. شکل‌های (۳۴-۶) تا (۳۶-۶) نسبت سه عنصر مرتبط با دیاگرام سه تایی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌های نشان داده شده نسبت کربن تقریباً ثابت و تغییرات هیدروژن و اکسیژن نسبت به تغییرات ناشی از چگالی جریان کمتر می‌باشد این تغییرات که در هر سه ناحیه تقریباً برابر می‌باشد برای هیدروژن در حدود ۰/۰۱۵ کاهش و برای اکسیژن ۰/۰۱۵ افزایش می‌یابد. این تغییرات هم برخلاف تغییرات چگالی جریان که مربوط به حضور یون‌های اکسیژن از سمت کاتد بوده است ناشی از تغییر ضرایب نفوذ مولکولی ناشی از تغییر دما و تغییر غلظت‌ها می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده موقعیت عملکردی از نظر نشست کربن برای مرکز سه ناحیه در دیاگرام‌های شکل‌های (۳۸-۶) تا (۴۰-۶) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، که میزان این تغییرات کم می‌باشد و با افزایش دما نقطه عملکردی به سمت ناحیه عاری از کربن در حرکت می‌باشد.

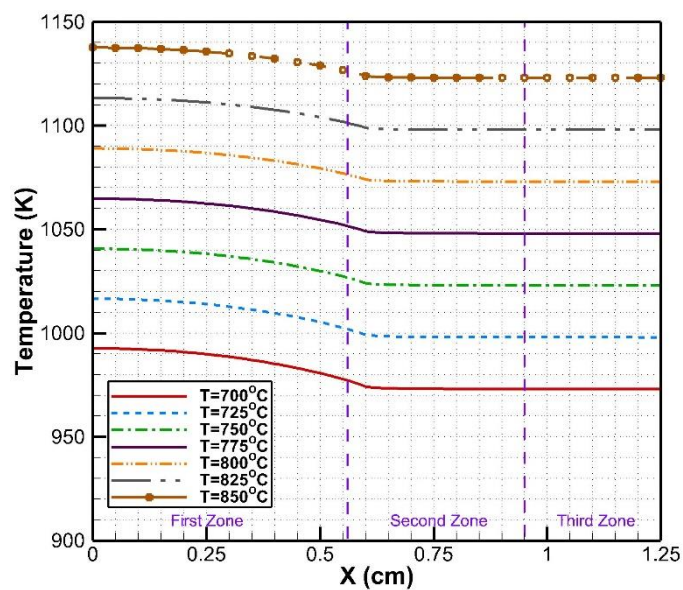
جدول (۹-۶) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای دماهای کاری مختلف

	دما (درجه سانتیگراد)	700	725	750	775	800	825	850
ناحیه ۱	نسبت کربن	0.183	0.183	0.183	0.183	0.183	0.183	0.183
	نسبت هیدروژن	0.733	0.731	0.729	0.726	0.724	0.721	0.719
	نسبت اکسیژن	0.084	0.087	0.089	0.091	0.094	0.096	0.098
ناحیه ۲	نسبت کربن	0.185	0.185	0.185	0.185	0.185	0.185	0.185
	نسبت هیدروژن	0.735	0.733	0.730	0.727	0.725	0.722	0.719
	نسبت اکسیژن	0.080	0.082	0.085	0.088	0.090	0.093	0.096
ناحیه ۳	نسبت کربن	0.190	0.191	0.191	0.191	0.191	0.191	0.190
	نسبت هیدروژن	0.723	0.720	0.717	0.714	0.712	0.709	0.707
	نسبت اکسیژن	0.086	0.089	0.092	0.095	0.098	0.100	0.103

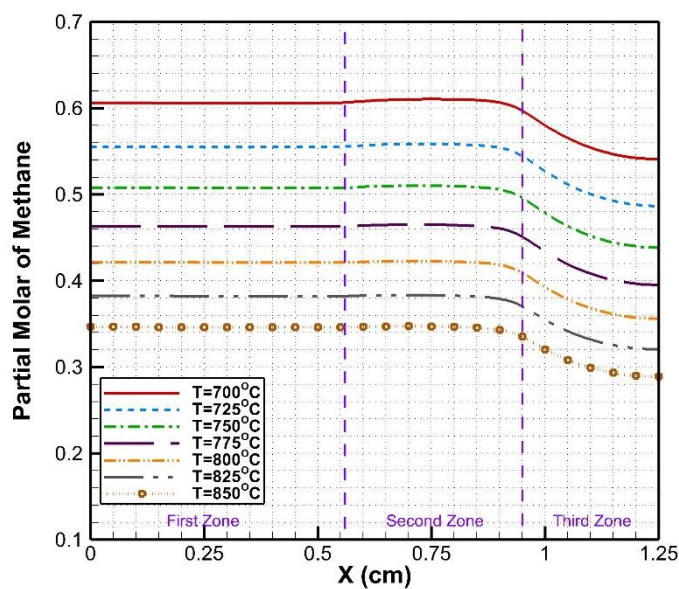
در روش فعالیت کربن نیز با افزایش دما اکتیویته کربن برای واکنش شکست متان افزایش می‌یابد، در حالی که برای دو واکنش دیگر این روند کاهشی می‌باشد. با نتایج نشان داده شده در شکل‌های (۶-۴۱) تا (۶-۴۳)، ضریب فعالیت کلی کربن و همچنین لگاریتم طبیعی آن به دست می‌آید. با توجه به مقادیر نشان داده شده در شکل‌های (۶-۴۴) و (۶-۴۵)، با افزایش دما مقدار کمی فعالیت کربن افزایش می‌یابد، که با روندی که با روش دیاگرام سه تایی به دست می‌آید تطابق دارد. اما همچنان از نظر نشست کربن با روش دیاگرام سه تایی کاملاً متفاوت می‌باشد.

جدول (۱۰-۶) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای دماهای کاری مختلف

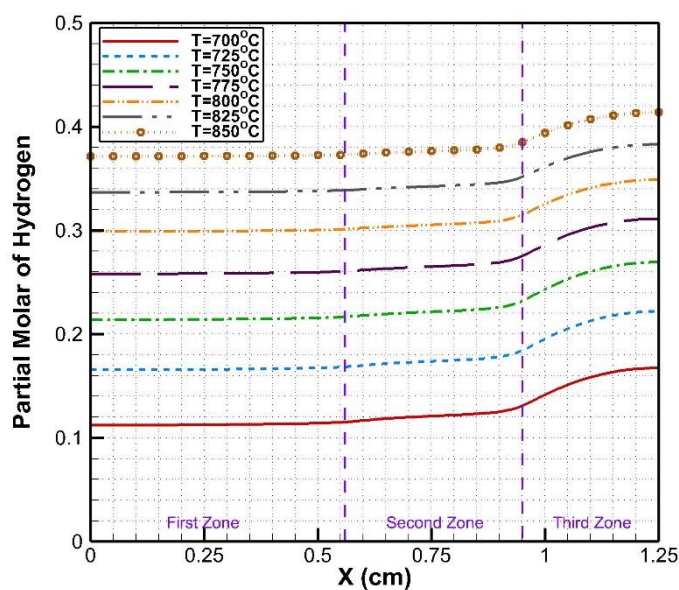
	دما (درجه سانتیگراد)	700	725	750	775	800	825	850
ناحیه اول	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	2.20E-05	4.06E-05	5.82E-05	7.37E-05	8.71E-05	9.85E-05	1.08E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	1825.72	1632.59	1553.56	1520.06	1500.87	1480.98	1453.97
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	4259.62	2817.77	2210.43	1890.97	1693.77	1553.50	1440.68
	ضریب کلی فعالیت کربن	171.33	186.99	200.00	211.93	221.44	226.62	225.88
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	5.14	5.23	5.30	5.36	5.40	5.42	5.42
ناحیه دوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	3.14E-05	5.40E-05	7.41E-05	9.09E-05	1.05E-04	1.16E-04	1.25E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	811.02	809.94	834.09	865.38	892.36	907.88	908.16
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	2214.70	1592.56	1320.57	1176.27	1085.38	1016.24	953.67
	ضریب کلی فعالیت کربن	56.47	69.64	81.58	92.49	101.41	107.01	108.06
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	4.03	4.24	4.40	4.53	4.62	4.67	4.68
ناحیه سوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	5.95E-05	9.04E-05	1.16E-04	1.35E-04	1.50E-04	1.61E-04	1.69E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	320.73	345.35	373.26	399.48	418.75	426.55	420.08
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	874.74	677.09	588.32	541.62	510.04	480.29	445.64
	ضریب کلی فعالیت کربن	16.68	21.14	25.37	29.21	32.04	33.06	31.70
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	2.81	3.05	3.23	3.37	3.47	3.50	3.46



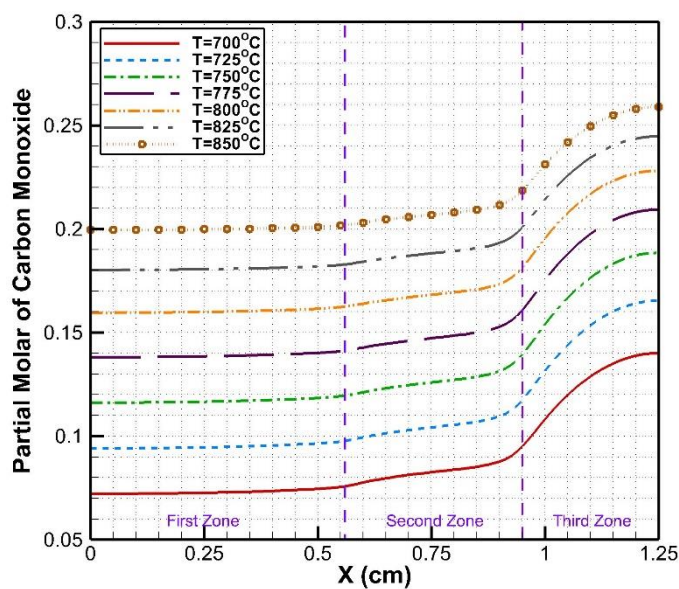
شکل (۲۵-۶) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد



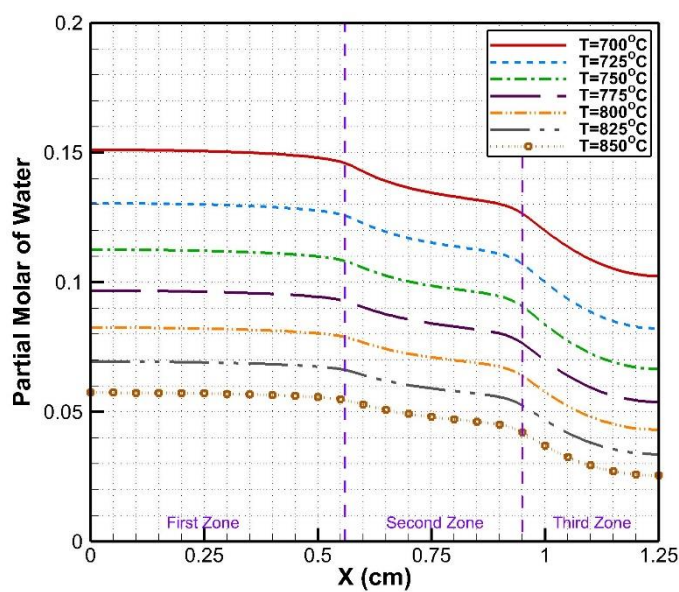
شکل (۲۶-۶) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



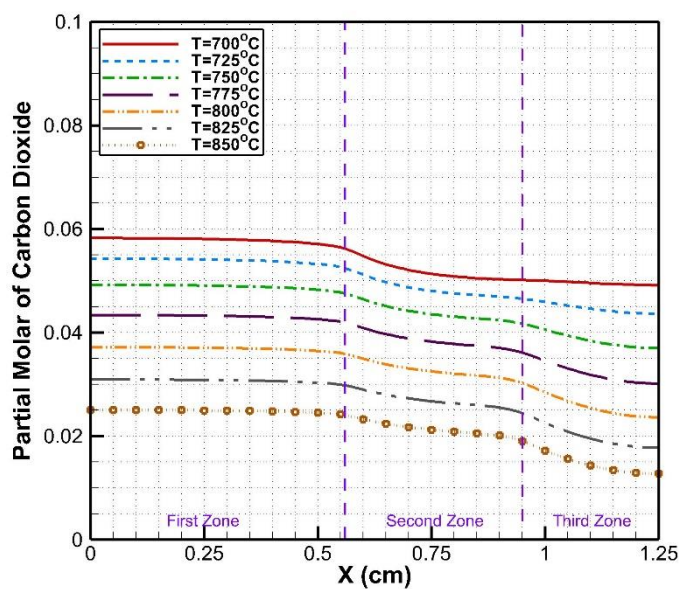
شکل (۲۷-۶) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



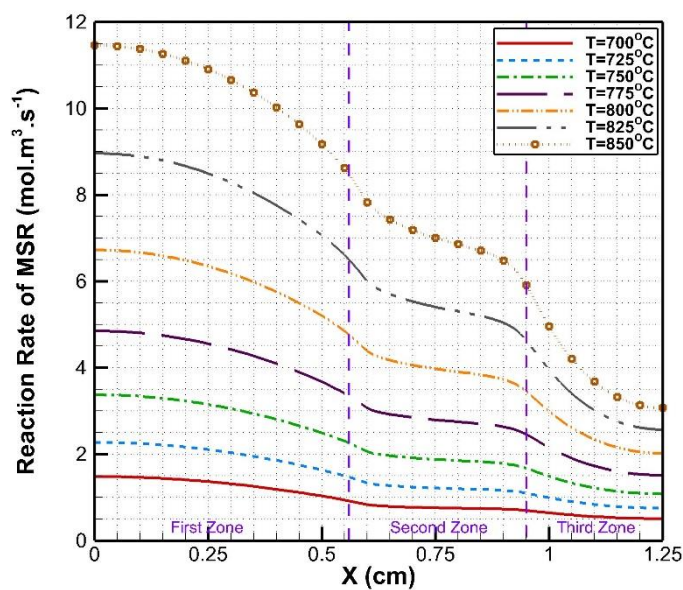
شکل (۲۸-۶) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



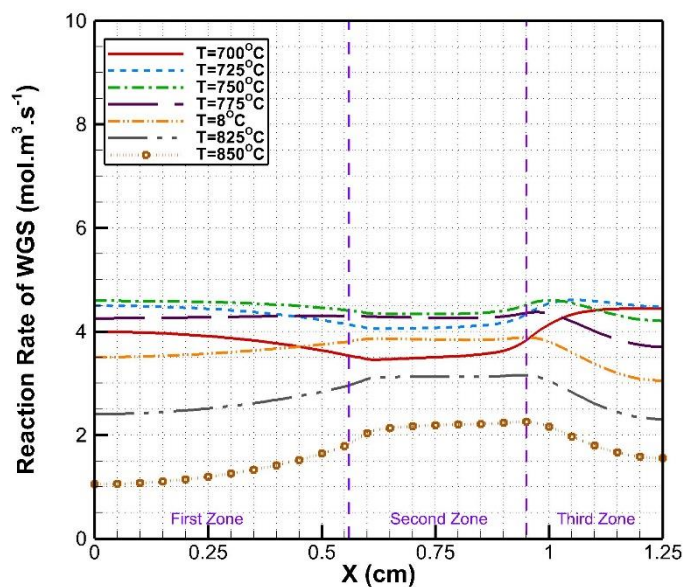
شکل (۲۹-۶) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



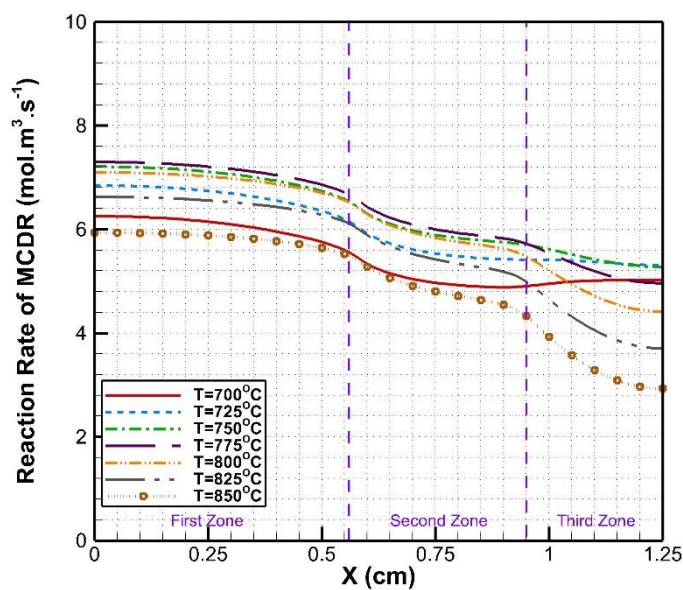
شکل (۳۰-۶) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



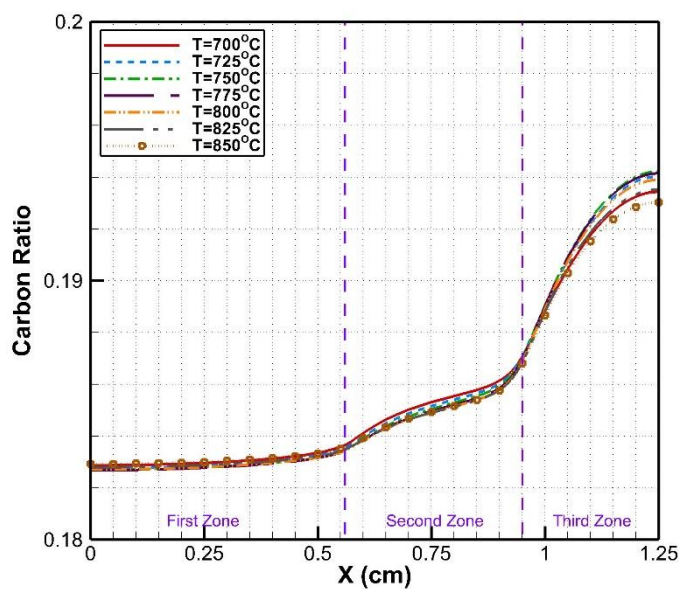
شکل (۳۱-۶) تاثیر دمای کاری بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



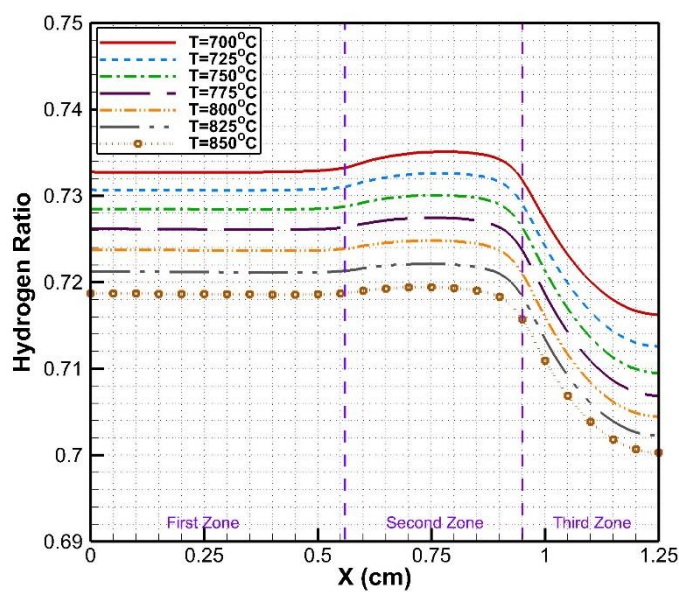
شکل (۳۲-۶) تاثیر دمای کاری بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد



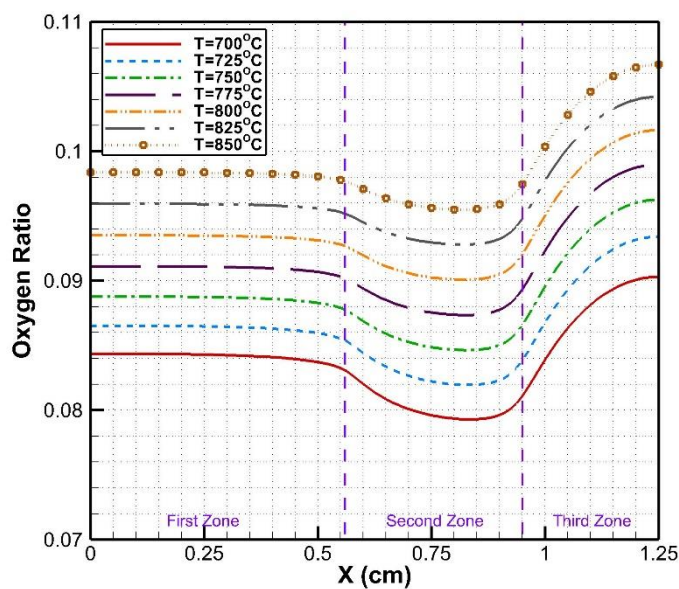
شکل (۶-۳۳) تاثیر دمای کاری بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



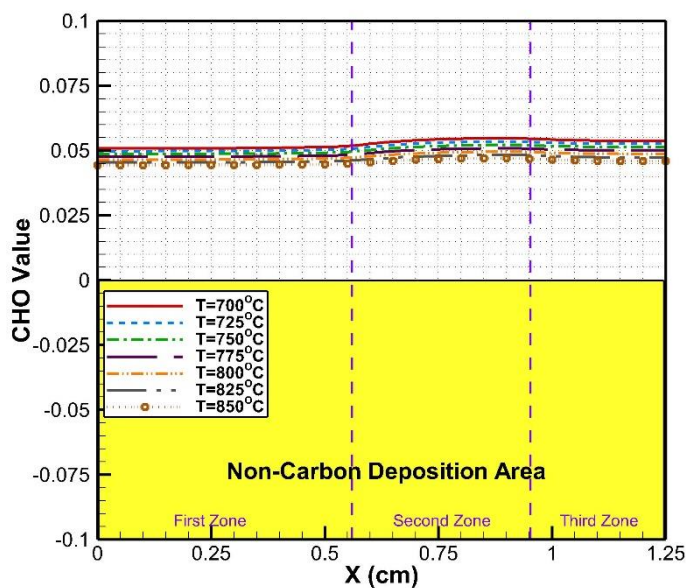
شکل (۶-۳۴) تاثیر دمای کاری بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



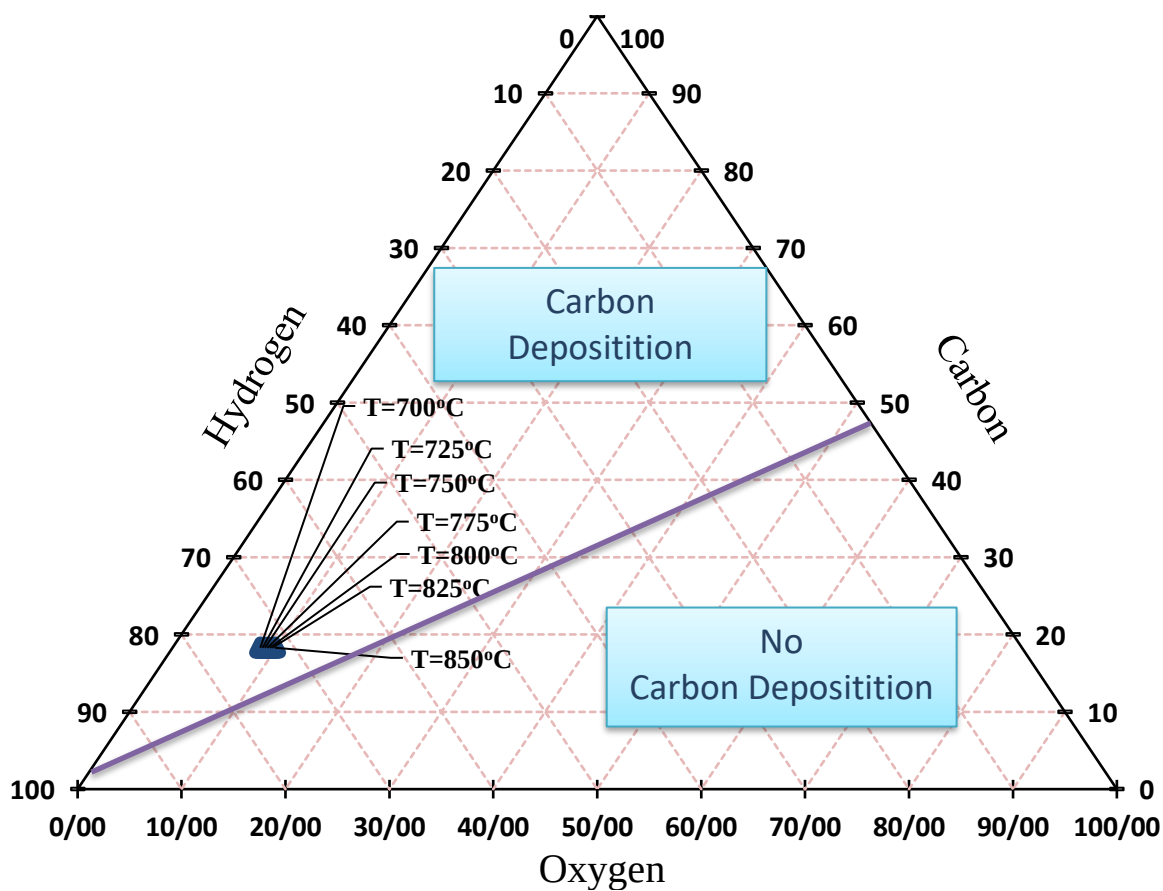
شکل (۳۵-۶) تاثیر دمای کاری بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



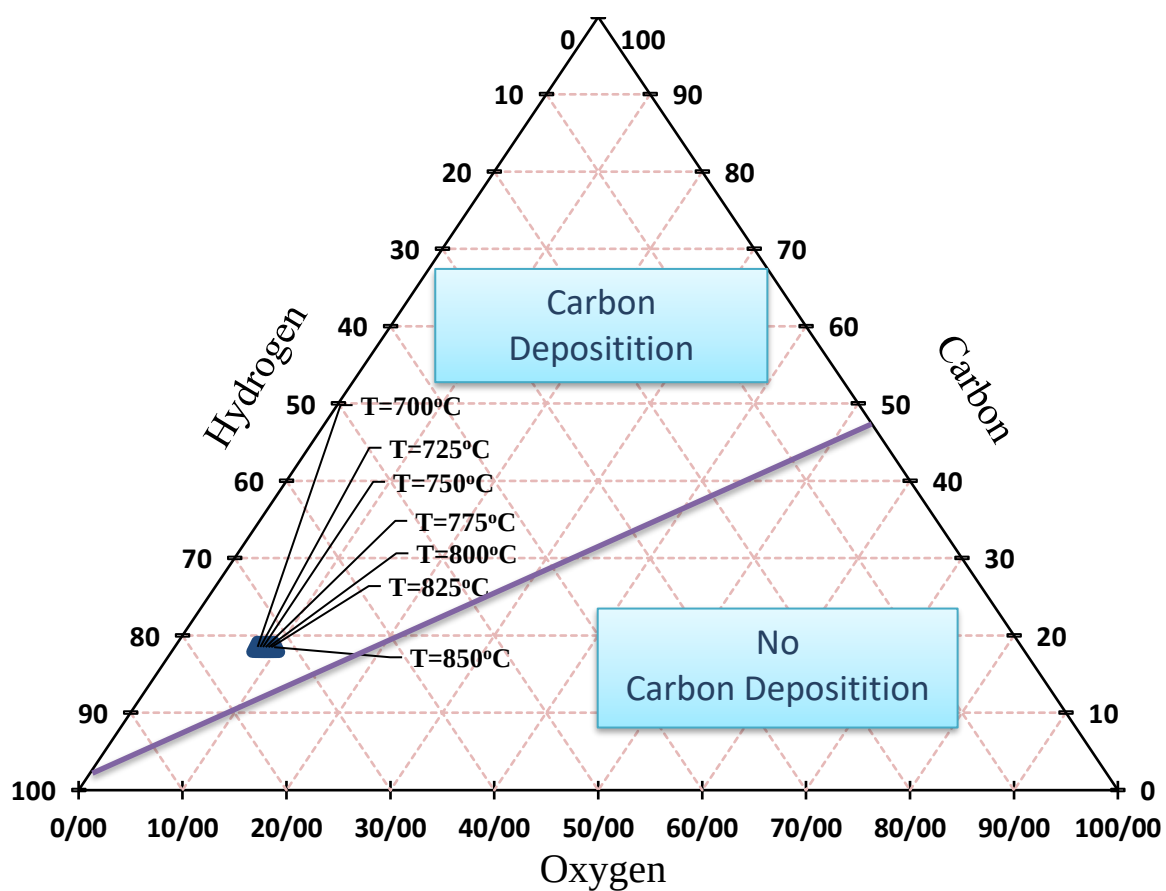
شکل (۳۶-۶) تاثیر دمای کاری بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



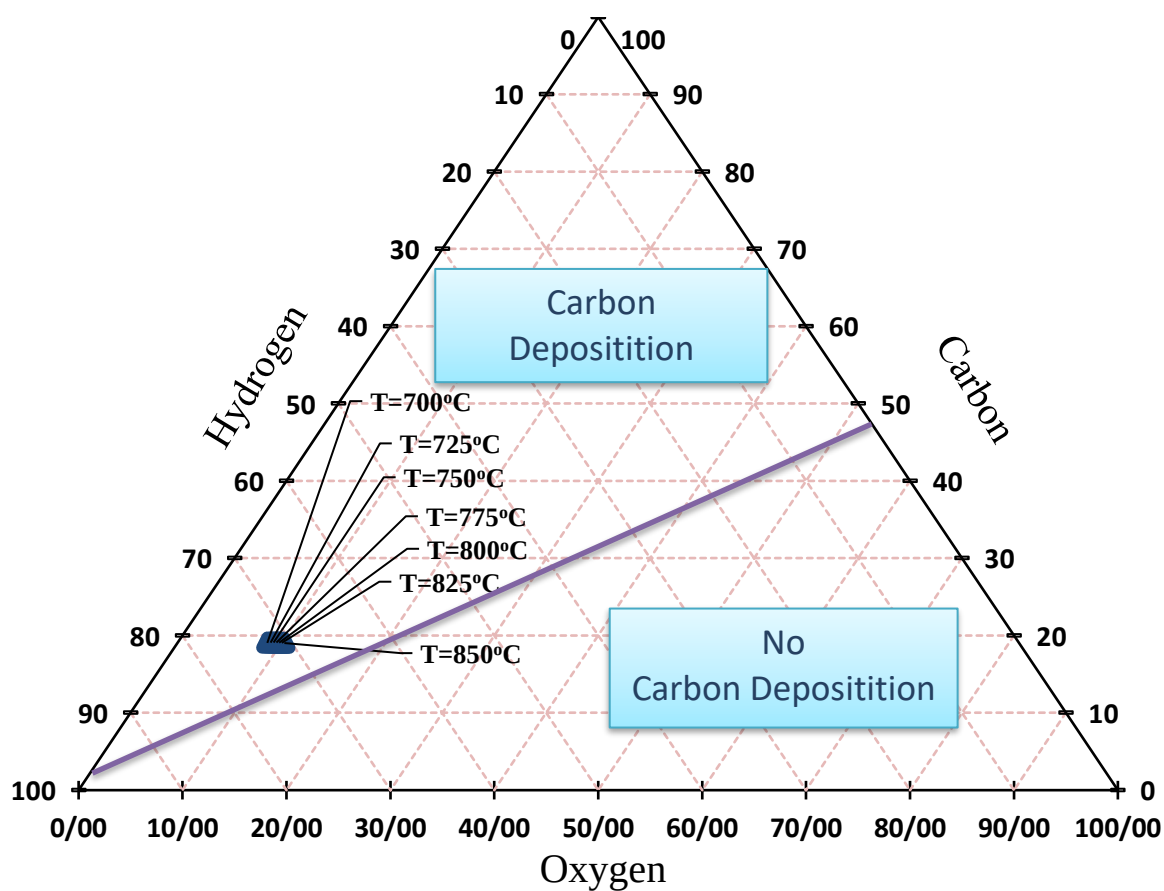
شکل (۳۷-۶) تاثیر دمای کاری بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد



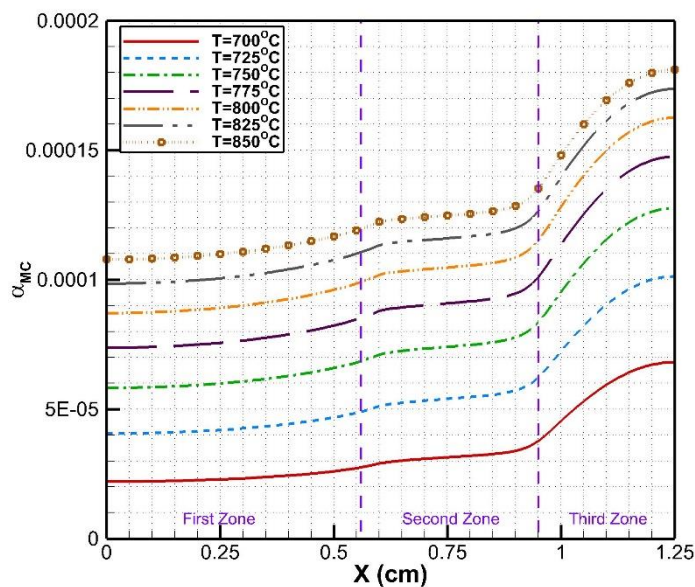
شکل (۳۸-۶) تاثیر دمای کاری بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی



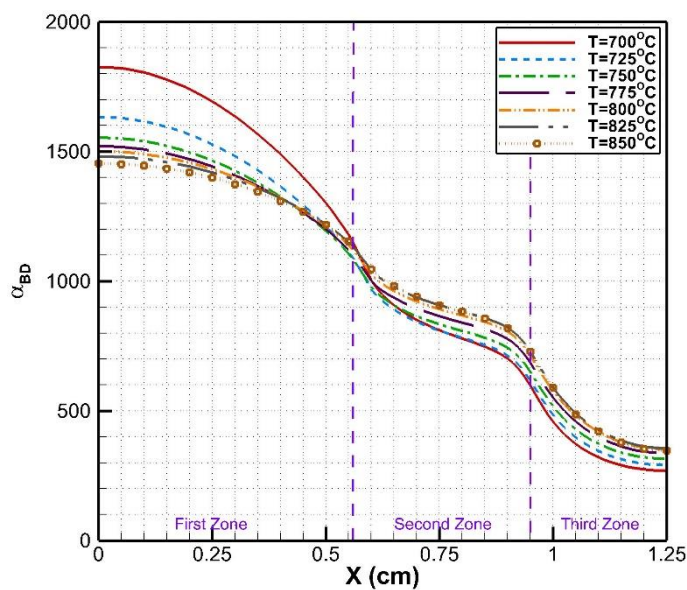
شکل (۳۹-۶) تاثیر دمای کاری بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی



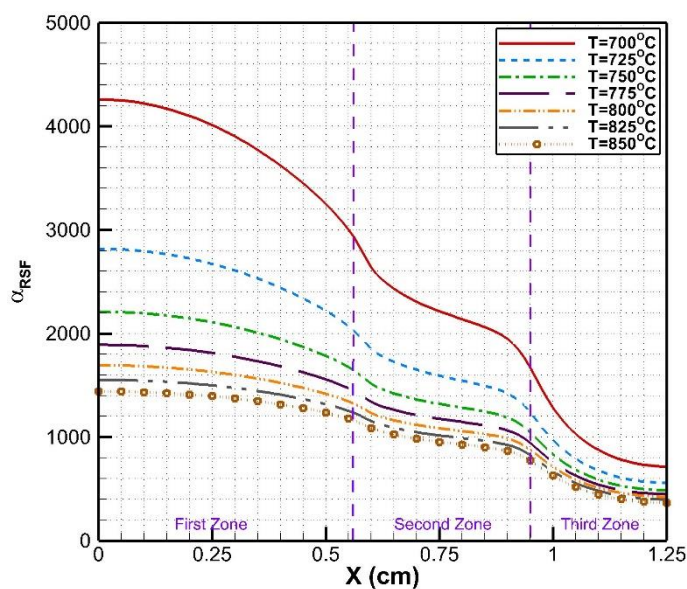
شکل (۴۰-۶) تاثیر دمای کاری بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی



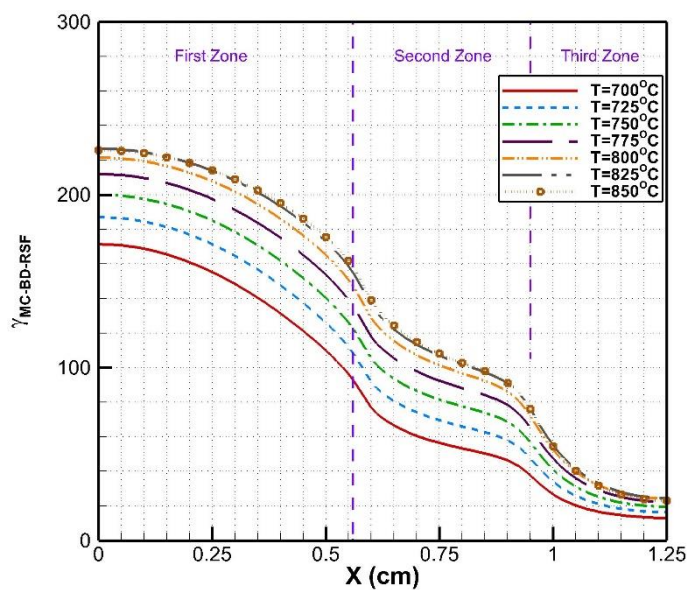
شکل (۴۱-۶) تاثیر دمای کاری بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



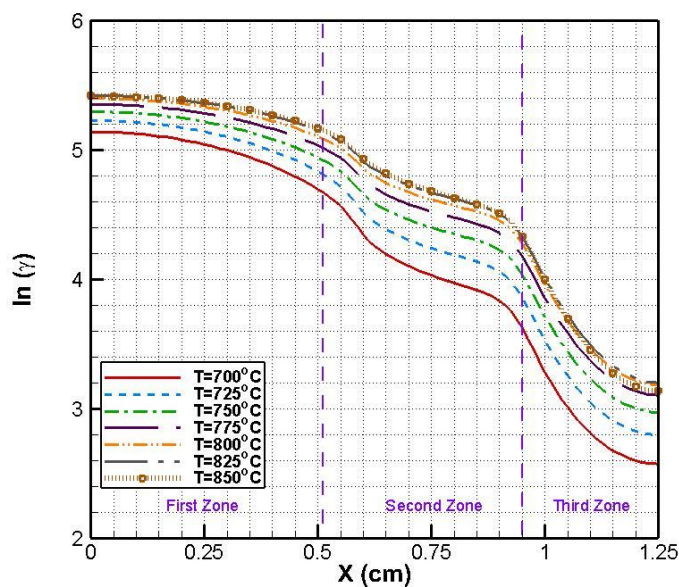
شکل (۴۲-۶) تاثیر دمای کاری بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۴۳-۶) تاثیر دمای کاری بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۴۴-۶) تاثیر دمای کاری بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۴۵-۶) تاثیر دمای کاری بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد

۵-۶- بررسی تاثیر سرعت جریان ورودی

با توجه به اینکه نشست کربن متاثر از غلظت واکنش دهنده‌ها می‌باشد، سرعت جریان ورودی می‌تواند نقش مهمی در ایجاد و یا جلوگیری از نشست کربن داشته باشد چراکه توضیح واکنش دهنده‌ها به دو نفوذ جرمی و مومنتوم بسیار وابسته است و تغییر نفوذ مومنتوم که به سرعت جریان وابسته است، می‌تواند شرایط عملکردی از نظر نشست کربن را تغییر دهد. به همین منظور سعی شده است، برای شش دبی مختلف که بر اساس جدول (۱۱-۶) هر کدام نشان دهنده یک سرعت جریان ورودی مشخص می‌باشد، شبیه سازی انجام شود و نتایج به دست آمده ارائه شود.

جدول (۱۱-۶) دبی‌های مورد بررسی و سرعت‌های ورودی متناظر با آنها

دبی (CCM)	سرعت (متر بر ثانیه)
۲۵	۰/۰۲۱۲۵
۵۰	۰/۰۴۲۵
۷۵	۰/۰۶۳۷۵
۱۰۰	۰/۰۸۵
۱۵۰	۰/۱۲۷۵
۲۰۰	۰/۱۷

نتایج به دست آمده در جدول‌های (۱۲-۶) تا (۱۵-۶) و شکل‌های (۴۶-۶) تا (۴۶-۶) ارائه شده است. با توجه به عدم تغییر قابل توجه در منابع حرارتی توزیع دما همانطور که در شکل (۴۶-۶) نشان داده شده است، دما تغییر قابل توجهی نمی‌کند و در نتیجه نرخ فرآیند رفورمینگ در این حالت تنها تحت تاثیر غلظت‌های واکنش دهنده‌ها می‌باشد.

جدول (۱۲-۶) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای سرعت جریان ورودی‌های مختلف

	دبی (CCM)	25	50	75	100	150	200
ناحیه اول	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	4.02	6.72	7.69	8.02	8.02	7.87
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	5.39	3.51	2.62	2.15	2.15	1.36
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	9.47	7.10	5.81	5.04	5.04	3.62
ناحیه دوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	2.47	3.98	4.40	4.47	4.47	4.10
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	6.07	3.84	2.82	2.27	2.27	1.37
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	8.25	5.84	4.60	3.89	3.89	2.62
ناحیه سوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	1.34	2.34	2.60	2.65	2.65	2.50
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	5.10	3.38	2.52	2.07	2.07	1.36
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	6.51	4.72	3.73	3.17	3.17	2.24

با افزایش سرعت جریان انتظار می‌رود، تبادل جرمی داخل پیل سوختی با فضای کانال‌ها و همچنین ورودی سیستم بیشتر شود و تاثیر منابع جرمی ناشی از واکنش‌ها در پیل سوختی اکسید جامد کاهش یابد، در نتیجه همانطور که در شکل‌های ۱ تا ۳ نشان داده شده است غلظت متان افزایش و غلظت هیدروژن و مونوکسید کربن به عنوان محصولات واکنش‌های رفورمینگ با آب و دی اکسید کربن کاهش یابد، میزان غلظت‌ها و روند این تغییرات در جدول (۱۳-۶) و در شکل‌های (۴۷-۶) تا (۵۱-۶) نشان داده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده، مشاهده می‌شود، که در مرکز پیل سوختی غلظت متان در حدود ۲۹۳ درصد افزایش می‌یابد، در حالی که

غلظت آب و دی اکسید کربن به ترتیب ۵۱ و ۵۳ درصد کاهش می یابد نرخ فرآیند رفورمینگ با بخار با توجه به اینکه غلظت متان و آب بر اساس روابط مربوط به سینتیک این واکنش، از اهمیت یکسانی برخوردار می باشند، با توجه به افزایش حاصلضری غلظت این دو واکنش‌دهنده نرخ این فرایند افزایش می یابد، اما در فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن به دلیل کاهش غلظت دی اکسید کربن که از اهمیت بسیار بیشتری نسبت به متان برخوردار است، به رغم افزایش حاصلضرب غلظت این دو واکنش‌دهنده، نرخ واکنش کاهش می‌یابد. نرخ واکنش انتقال آب گاز نیز به دلیل کاهش غلظت دو واکنش دهنده مونوکسید کربن و آب کاهش می یابد.

جدول (۶-۱۳) غلظت واکنش دهنده ها در مرکز سه ناحیه برای سرعت جریان ورودی های مختلف

	دبی (CCM)	25	50	75	100	150	200
ناحیه اول	متان	0.197	0.422	0.549	0.628	0.722	0.775
	آب	0.107	0.083	0.072	0.065	0.057	0.052
	دی اکسید کربن	0.049	0.037	0.033	0.030	0.026	0.023
	مونوکسید کربن	0.223	0.160	0.123	0.099	0.072	0.057
	هیدروژن	0.424	0.299	0.224	0.177	0.123	0.093
ناحیه دوم	متان	0.196	0.423	0.551	0.631	0.725	0.778
	آب	0.096	0.071	0.060	0.053	0.045	0.040
	دی اکسید کربن	0.045	0.033	0.028	0.025	0.021	0.018
	مونوکسید کربن	0.233	0.168	0.131	0.108	0.080	0.065
	هیدروژن	0.431	0.305	0.230	0.183	0.129	0.099
ناحیه سوم	متان	0.145	0.368	0.497	0.578	0.673	0.728
	آب	0.071	0.048	0.040	0.035	0.029	0.026
	دی اکسید کربن	0.037	0.025	0.022	0.019	0.017	0.015
	مونوکسید کربن	0.280	0.160	0.123	0.100	0.122	0.104
	هیدروژن	0.466	0.341	0.264	0.216	0.159	0.127

با توجه به مشخص شدن غلظت واکنش دهنده ها، نسبت هیدروژن اکسیژن و کربن همانطور که در شکل های (۶-۵۵) تا (۶-۵۷) نشان داده شده است، به دست می آید. با توجه به نتایج به دست آمده نسبت کربن و هیدروژن افزایش و نسبت اکسیژن کاهش می‌یابد. این تغییرات ناشی از افزایش غلظت متان می‌باشد. مقدار کمی این تغییرات در جدول (۶-۱۴) ارائه شده است. با توجه به این تغییرات همانطور که در دیاگرام های ارائه شده در شکل های (۶-۵۹) تا (۶-۶۱) نشان داده شده است، نقطه عملکردی از نظر نشست کربن در دیاگرام های سه تایی با افزایش سرعت جریان ورودی از منطقه عاری از نشست کربن دور می‌شود و در نتیجه احتمال نشست کربن افزایش می‌یابد. میزان این تغییر در سرعت های پایین تر بسیار چشمگیر تر می باشد. همانطور که در شکل‌های (۶-۵۸) تا (۶-۶۱) نشان داده شده است، برای افزایش دبی از ۲۵ به ۵۰ CCM با تغییر ناشی از افزایش دبی از ۵۰ تا ۲۰۰ CCM برابری می کند.

جدول (۱۴-۶) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای سرعت جریان ورودی‌های مختلف

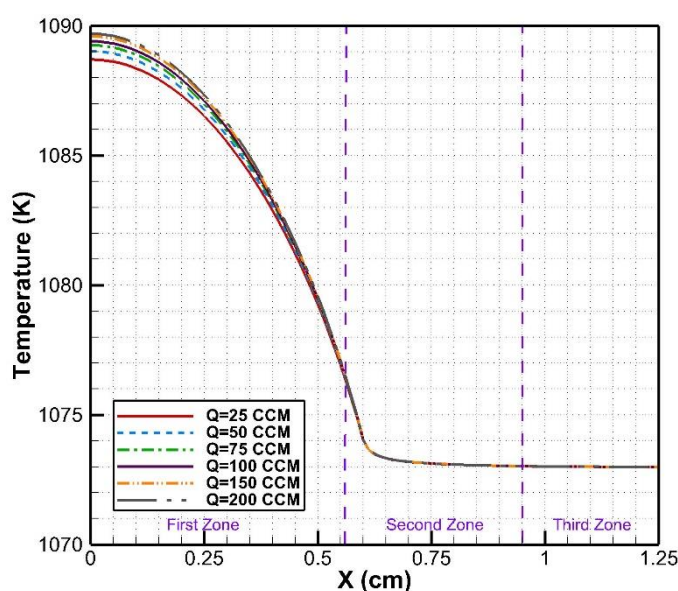
	دبی (CCM)	25	50	75	100	150	200
ناحیه ۱	نسبت کربن	0.171	0.183	0.188	0.190	0.193	0.194
	نسبت هیدروژن	0.673	0.724	0.743	0.753	0.764	0.770
	نسبت اکسیژن	0.156	0.094	0.069	0.056	0.043	0.035
ناحیه ۲	نسبت کربن	0.173	0.185	0.190	0.192	0.195	0.196
	نسبت هیدروژن	0.673	0.725	0.744	0.755	0.766	0.772
	نسبت اکسیژن	0.153	0.090	0.066	0.053	0.039	0.032
ناحیه ۳	نسبت کربن	0.180	0.191	0.195	0.197	0.199	0.200
	نسبت هیدروژن	0.655	0.712	0.733	0.745	0.757	0.764
	نسبت اکسیژن	0.165	0.098	0.072	0.058	0.044	0.037
ناحیه اول	متان	0.197	0.422	0.549	0.628	0.722	0.775
	آب	0.107	0.083	0.072	0.065	0.057	0.052
	دی اکسید کربن	0.049	0.037	0.033	0.030	0.026	0.023
	مونوکسید کربن	0.223	0.160	0.123	0.099	0.072	0.057
	هیدروژن	0.424	0.299	0.224	0.177	0.123	0.093
ناحیه دوم	متان	0.196	0.423	0.551	0.631	0.725	0.778
	آب	0.096	0.071	0.060	0.053	0.045	0.040
	دی اکسید کربن	0.045	0.033	0.028	0.025	0.021	0.018
	مونوکسید کربن	0.233	0.168	0.131	0.108	0.080	0.065
	هیدروژن	0.431	0.305	0.230	0.183	0.129	0.099
ناحیه سوم	متان	0.145	0.368	0.497	0.578	0.673	0.728
	آب	0.071	0.048	0.040	0.035	0.029	0.026
	دی اکسید کربن	0.037	0.025	0.022	0.019	0.017	0.015
	مونوکسید کربن	0.280	0.160	0.123	0.100	0.122	0.104
	هیدروژن	0.466	0.341	0.264	0.216	0.159	0.127

روش ضرایب فعالیت کربن نیز در بررسی این پارامتر همانند پارامترهای قبلی مورد استفاده قرار گرفته است. شکل‌های (۶-۶۲) تا (۶-۶۴) تغییر ضرایب فعالیت کربن برای سه واکنش مورد بررسی را نشان می‌دهد، با افزایش سرعت جریان ضریب فعالیت واکنش شکست متان همانطور که در شکل (۶-۶۲) نشان داده شده است، بسیار کاهش می‌یابد، در حالی که برای دو واکنش دیگر این روند افزایشی می‌باشد (شکل‌های (۶-۶۳) تا (۶-۶۴)).

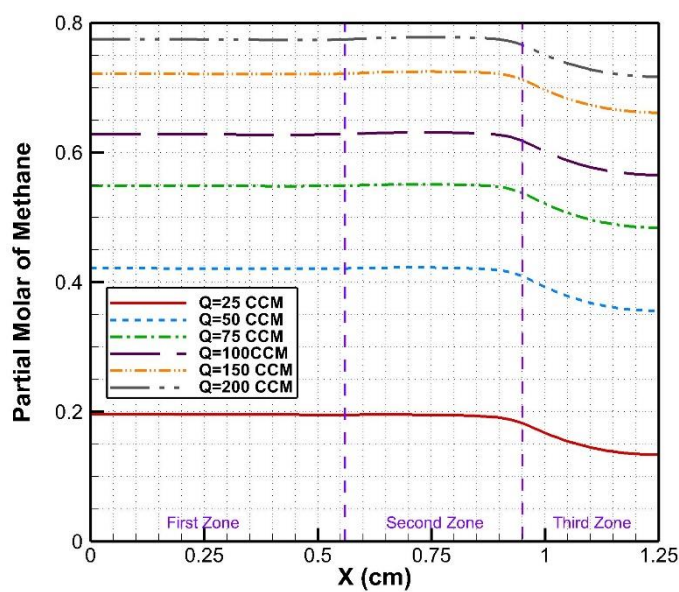
جدول (۶-۱۵) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای سرعت جریان ورودی های مختلف

	دبی (CCM)	25	50	75	100	150	200
ناحیه اول	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	3.77E-04	8.71E-05	3.74E-05	2.04E-05	8.54E-06	4.54E-06
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	998.55	1500.87	2245.60	3117.73	5166.85	7583.91
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	1100.46	1693.77	2580.60	3658.41	6339.21	9701.98
	ضریب کلی فعالیت کربن	414.64	221.43	216.80	232.72	279.65	334.26
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	6.03	5.40	5.38	5.45	5.63	5.81
ناحیه دوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	4.51E-04	1.05E-04	4.56E-05	2.52E-05	1.09E-05	5.97E-06
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	642.19	892.36	1255.65	1652.05	2490.30	3352.55
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	752.27	1085.38	1570.94	2129.22	3409.65	4860.32
	ضریب کلی فعالیت کربن	217.94	101.41	89.88	88.67	92.28	97.21
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	5.38	4.62	4.50	4.48	4.52	4.58
ناحیه سوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	7.09E-04	1.50E-04	6.68E-05	3.83E-05	1.79E-05	1.05E-05
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	368.35	418.75	530.01	645.89	873.32	1088.62
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	426.58	510.04	663.02	829.35	1180.59	1544.19
	ضریب کلی فعالیت کربن	111.48	32.04	23.48	20.54	18.41	17.73
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	4.71	3.47	3.16	3.02	2.91	2.88

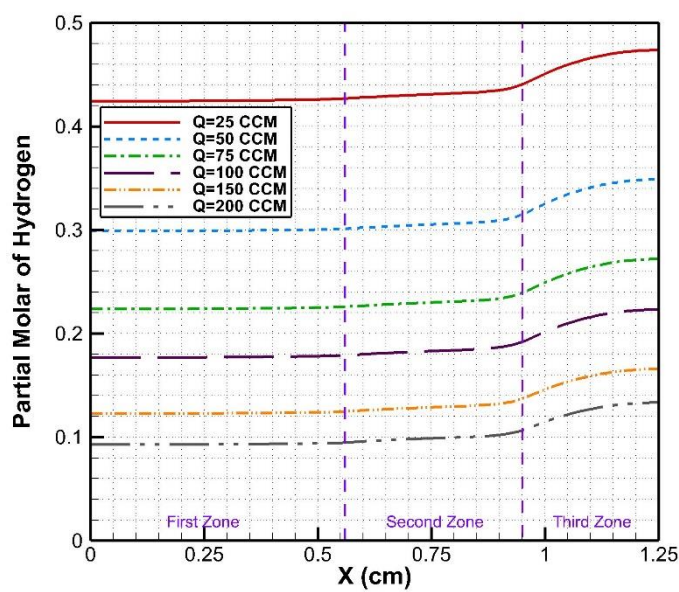
با توجه به این تغییرات و کاهش بسیار زیاد ضریب فعالیت کربن برای واکنش شکست متان، ضریب فعالیت کلی و لگاریتم آن بر اساس آنچه که در شکل های (۶-۶۵) و (۶-۶۶) نشان داده شده است، کاهش می یابد. میزان این تغییرات برای همه ضرایب فعالیت کربن در جدول (۶-۱۵) ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از روش ضریب فعالیت مشخص می شود، همانند دیاگرام سه تایی با افزایش سرعت جریان امکان نشست کربن افزایش می یابد. با این تفاوت مهم که همچنان نتایج به دست آمده در مورد امکان نشست کربن بر خلاف روش دیاگرام سه تایی می باشد و علاوه بر آن نرخ این تغییرات در ناحیه سوم برای سرعت های کم بسیار بیشتر از نتایج بدست آمده از روش دیاگرام سه تایی می باشد.



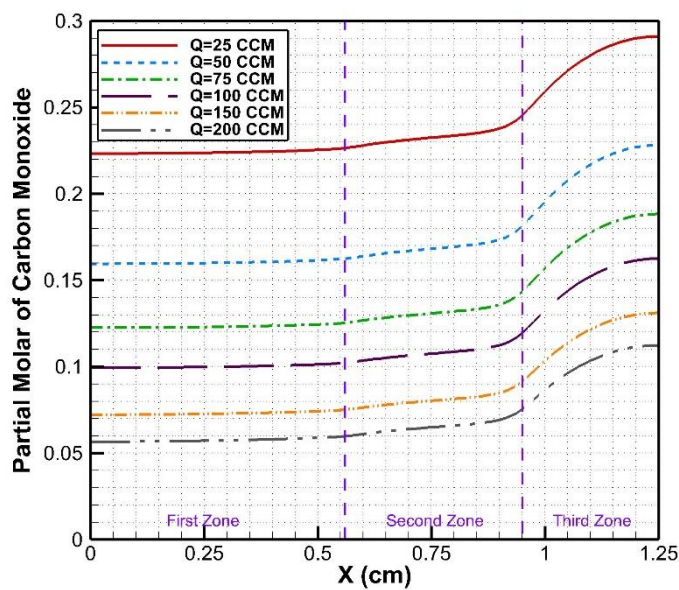
شکل (۶-۴۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد



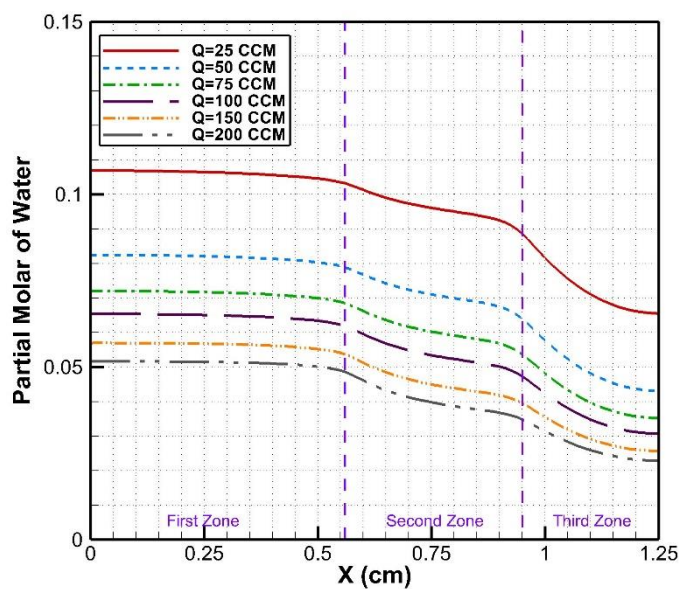
شکل (۴۷-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



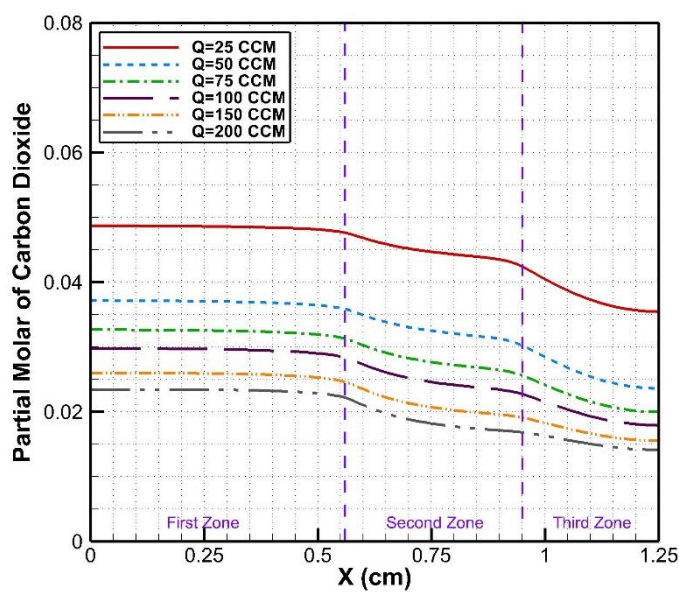
شکل (۴۸-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



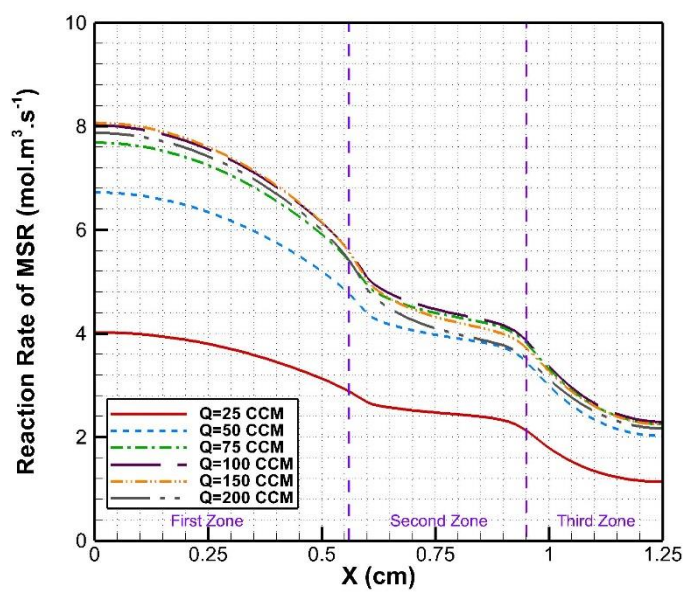
شکل (۴۹-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



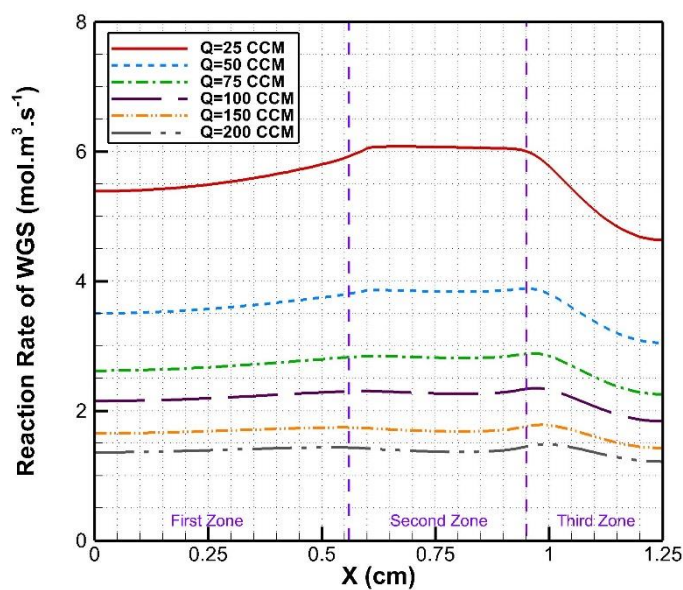
شکل (۵۰-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



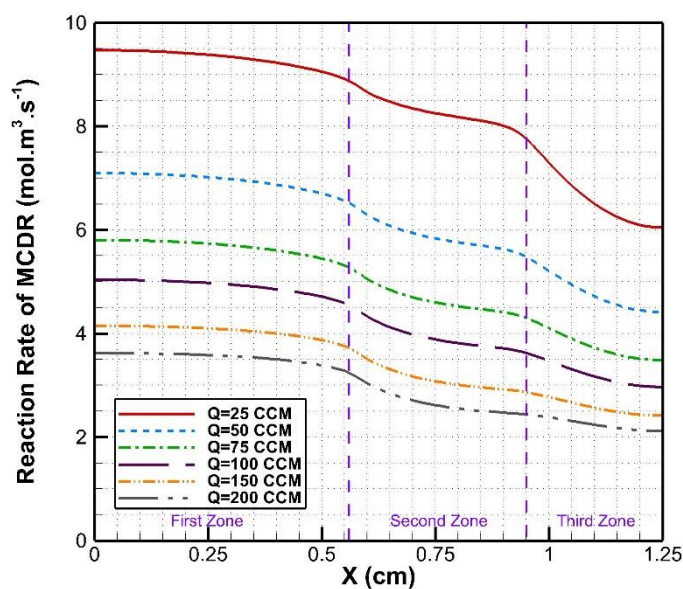
شکل (۵۱-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



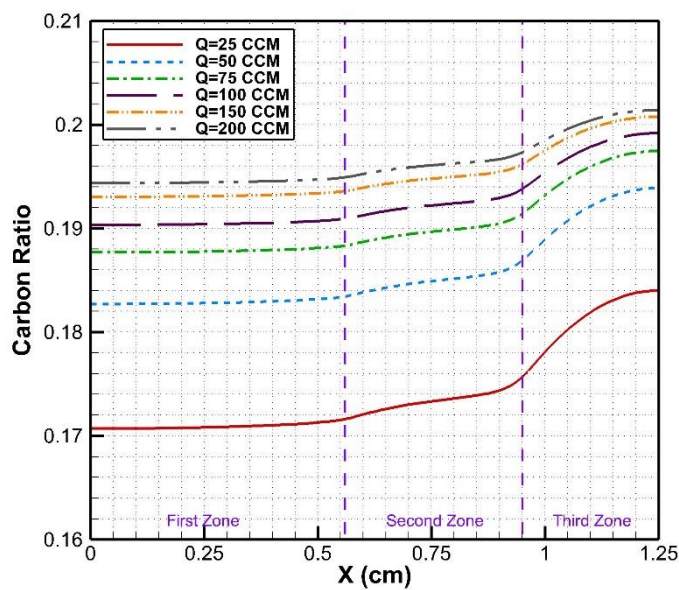
شکل (۵۲-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



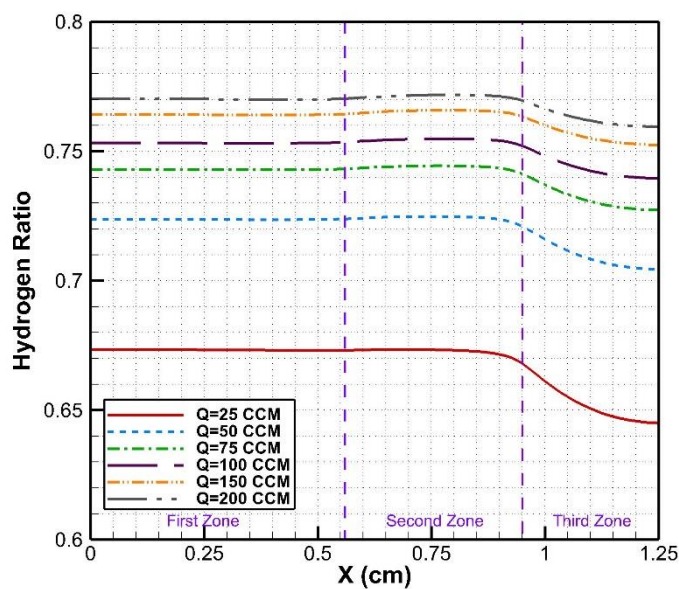
شکل (۵۳-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد



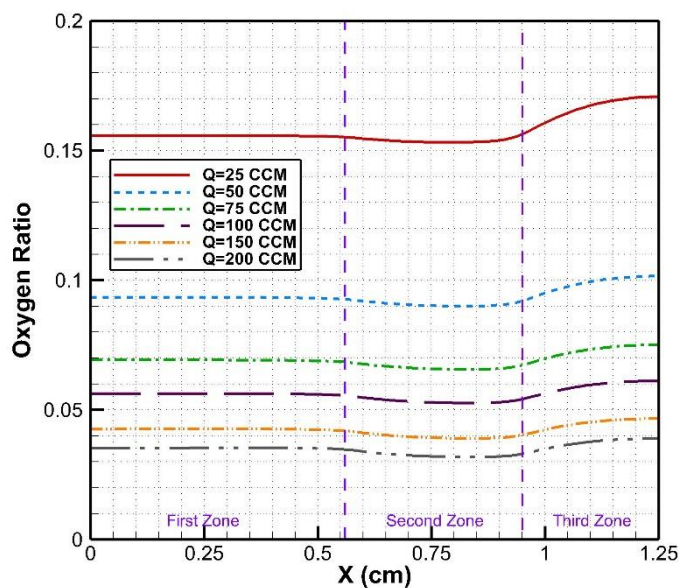
شکل (۵۴-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



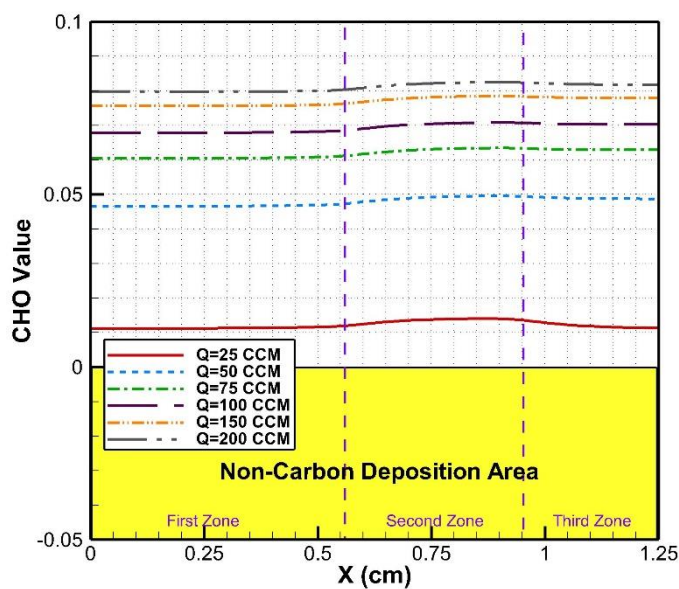
شکل (۵۵-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



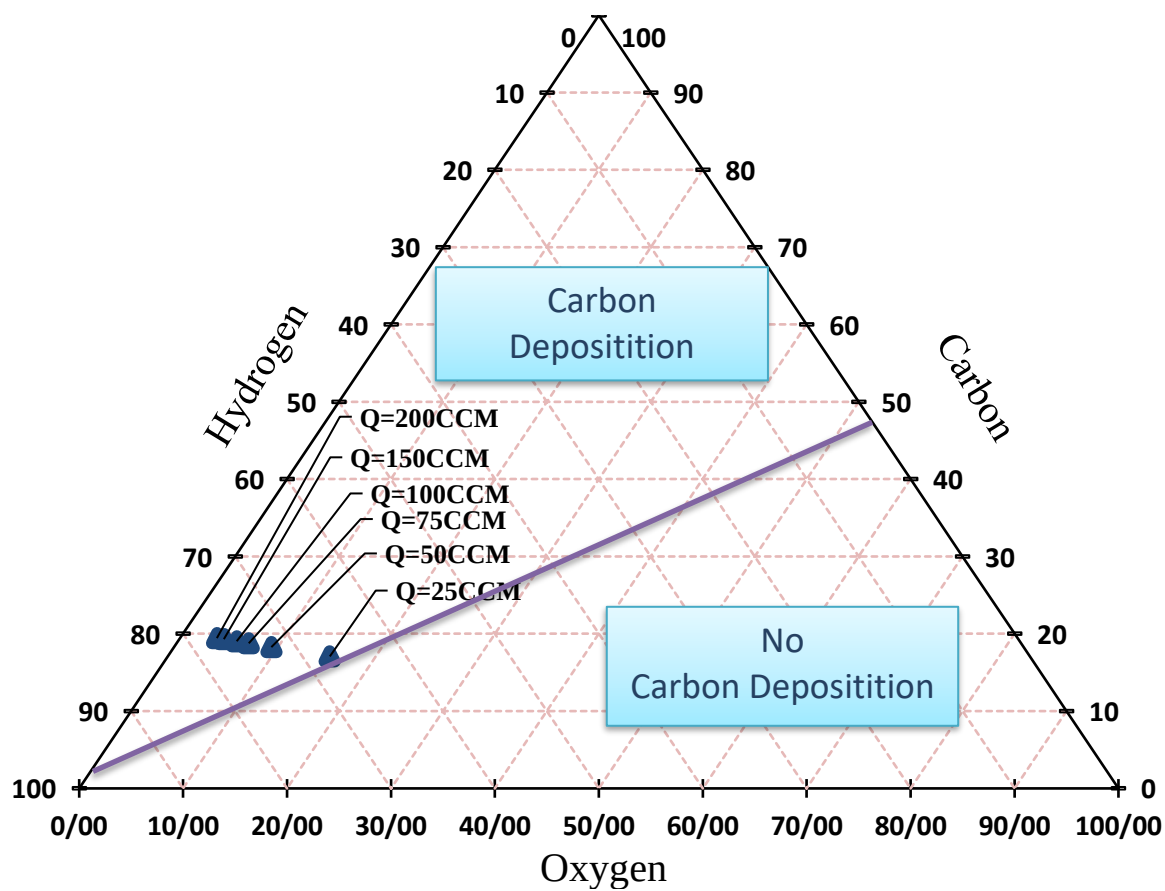
شکل (۵۶-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



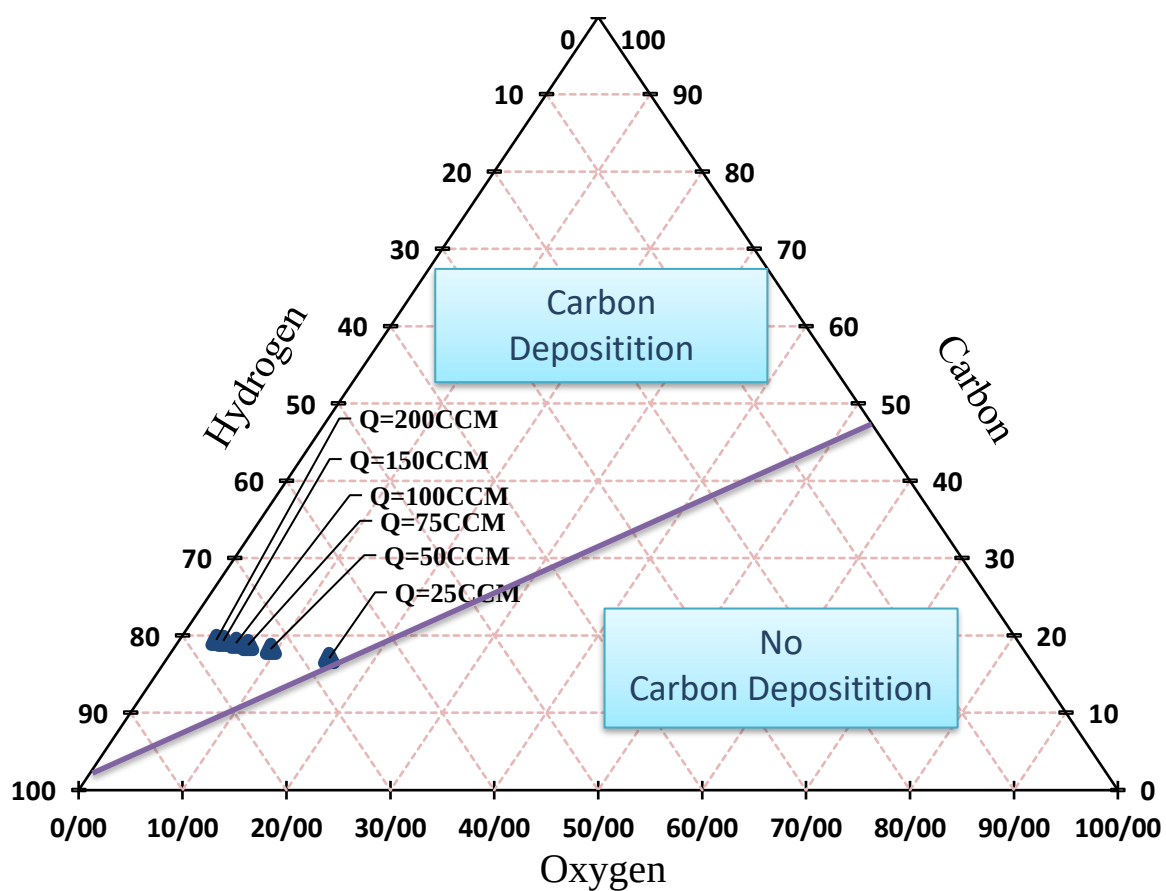
شکل (۵۷-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



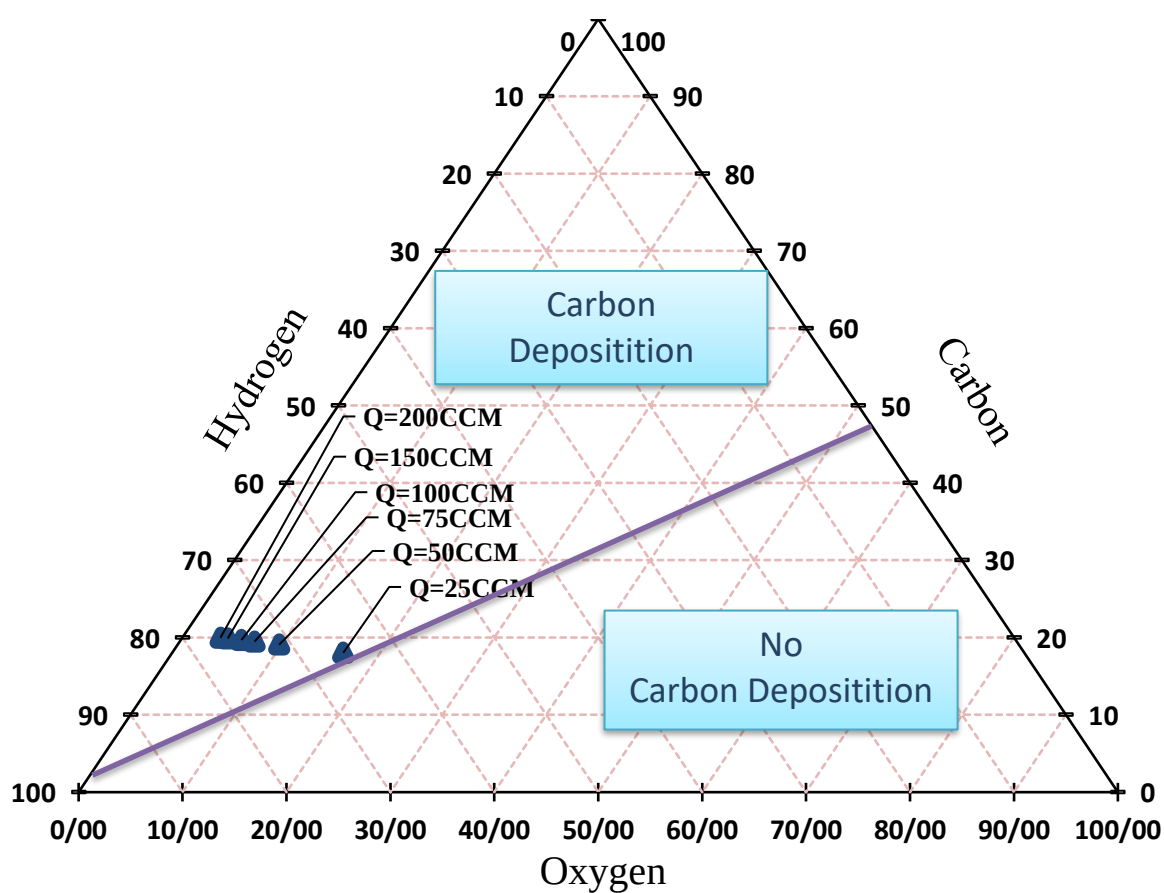
شکل (۵۸-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد



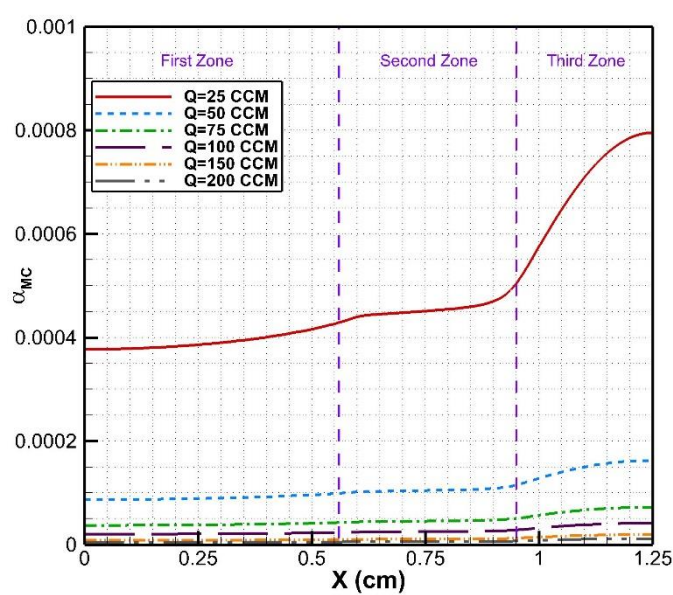
شکل (۵۹-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی



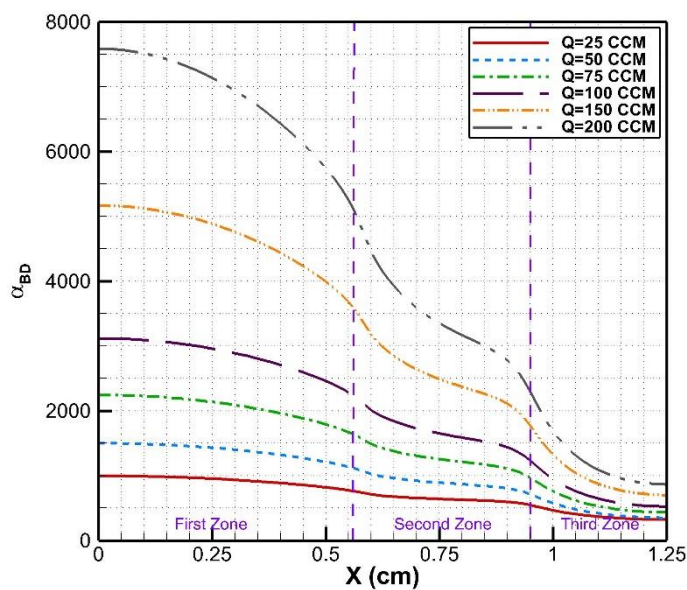
شکل (۶۰-۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی



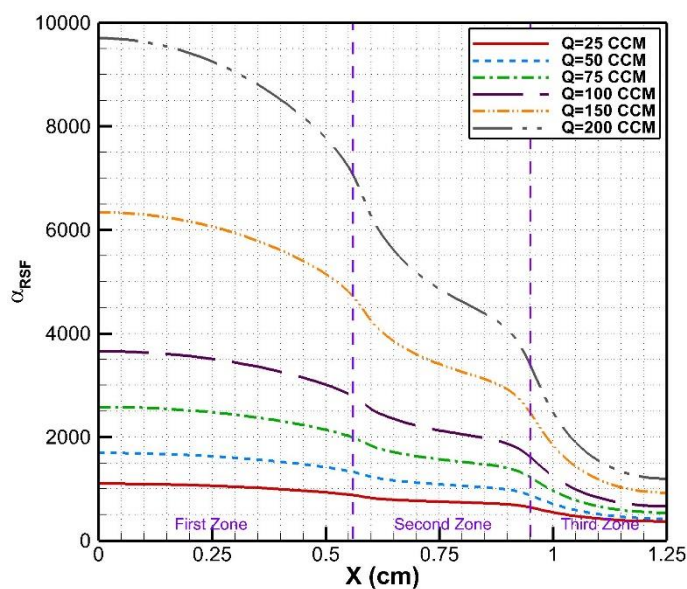
شکل (۶-۶۱) تاثیر سرعت جریان ورودی بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی



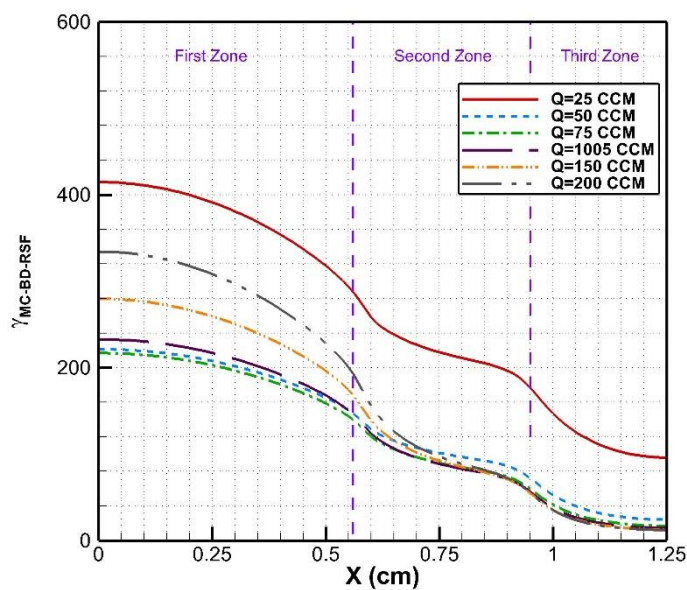
شکل (۶-۶۲) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



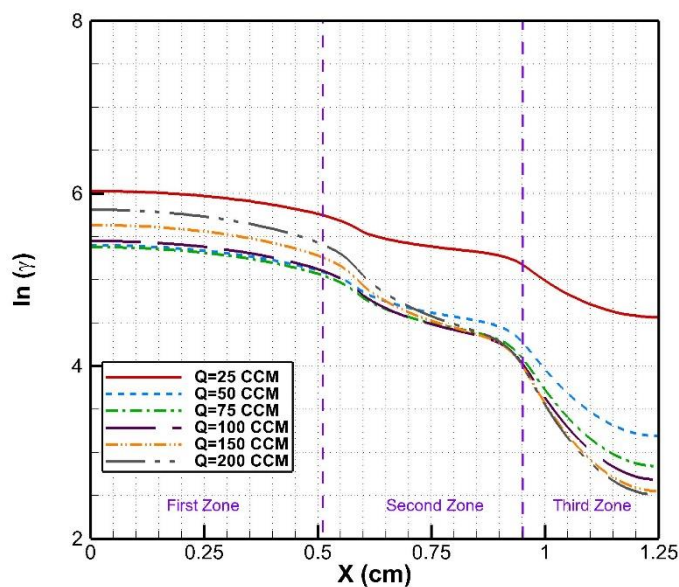
شکل (۶-۴۳) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۶-۴۴) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۶-۶۵) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۶-۶۶) تاثیر سرعت جریان ورودی بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد

۶-۶- بررسی تاثیر افزودن بخار آب

در بررسی پارامترهای که تاکنون انجام شده است، مشخص شده که تغییراتی که منجر به افزایش غلظت واکنش دهنده‌هایی که دارای اکسیژن می باشد، تاثیر بسیار زیادی بر نشست کربن دارد. به طور نمونه با افزایش چگالی جریان افزایش غلظت یون های اکسیژن که از سمت کاتد وارد سطح فعال آن جهت انجام واکنش های الکتروشیمیایی می شود، تاثیر بسیار زیادی در جلوگیری از نشست کربن و حذف کربن رسوب کرده دارد.

در همین راستا یکی از روشهایی که می توان با استفاده از آن از نشست کربن جلوگیری کرد و نرخ حذف کربن نشست کرده را افزایش داد، افزودن واکنش دهنده های حاوی اکسیژن و هیدروژن به همراه متان می باشد. یکی از این واکنش دهنده ها که در مطالعات بسیار زیادی نیز مورد بررسی قرار گرفته است، آب می باشد. افزودن این واکنش دهنده اما با یک محدودیت مهم همراه می باشد، چرا که میزان آبی که می توان به ورودی سیستم اضافه کرد، وابسته به شرایط اشباع می باشد. به همین دلیل در بسیاری از موارد نیاز می باشد، تا دمای گاز ورودی به ۱۰۰ درجه سانتیگراد برسد. در این مطالعه برای ۷ مقدار مختلف نسبت بخار به کربن شبیه سازیهای مورد نیاز صورت گرفته و نتایج بدست آمده در جدولهای (۶-۱۶) تا (۶-۱۹) و شکلهای (۶-۶) تا (۶-۸۷) نشان داده شده است.

افزودن آب می تواند منجر به افزایش غلظت آب در پیل سوختی و در نتیجه افزایش دو واکنش رفورمینگ با بخار آب و انتقال آب گاز شود. این تغییر در شکل های (۶-۷۳) و (۶-۷۴) نشان داده شده است. با افزایش نرخ واکنش انتقال آب گاز همانطور که در شکل (۶-۷۲) نشان داده شده است، غلظت دی اکسید کربن افزایش می یابد و این موضوع منجر به افزایش نرخ واکنش رفورمینگ با دی اکسید کربن می شود (شکل (۶-۷۵)).

جدول (۶-۱۶) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای نسبتهای بخار به کربن مختلف

	نسبت بخار به کربن	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه اول	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	6.72	7.41	7.88	8.22	8.22	8.74	9.81
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	3.51	4.97	6.31	7.52	7.52	9.59	13.02
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	7.10	8.15	9.05	9.82	9.82	10.99	12.43
ناحیه دوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	3.98	4.53	4.90	5.17	5.17	5.56	6.28
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	3.84	5.60	7.18	8.58	8.58	10.95	14.83
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	5.84	6.90	7.82	8.61	8.61	9.85	11.44
ناحیه سوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	2.34	2.54	2.64	2.67	2.67	2.64	2.48
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	3.38	4.57	5.71	6.77	6.77	8.59	11.35
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	4.72	5.84	6.86	7.75	7.75	9.10	10.41

با افزایش نرخ واکنش رفورمینگ با بخار و دی اکسید کربن مصرف متان افزایش می یابد و در نتیجه تولید هیدروژن و مونوکسید کربن زیاد می شود. غلظت متان به دلیل افزایش مصرف و همچنین کاهش غلظت ورودی کاهش می یابد و غلظت هیدروژن به دلیل افزایش نرخ فرایندهای رفورمینگ افزایش می یابد (شکل (۶-۶۹)). اما غلظت مونوکسید کربن، علیرغم افزایش نرخ فرایندهای رفورمینگ، به دلیل افزایش زیاد نرخ واکنش انتقال آب-گاز کاهش می یابد (شکل (۶-۷۰)).

جدول (۶-۱۷) غلظت واکنش دهنده‌ها در مرکز سه ناحیه برای نسبت‌های بخار به کربن مختلف

	نسبت بخار به کربن	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه اول	متان	0.422	0.363	0.319	0.284	0.257	0.236	0.173
	آب	0.083	0.106	0.128	0.150	0.172	0.193	0.293
	دی اکسید کربن	0.037	0.042	0.046	0.049	0.053	0.056	0.066
	مونوکسید کربن	0.160	0.158	0.154	0.149	0.143	0.138	0.107
	هیدروژن	0.299	0.332	0.353	0.367	0.375	0.379	0.361
ناحیه دوم	متان	0.423	0.363	0.318	0.283	0.255	0.233	0.169
	آب	0.071	0.094	0.117	0.138	0.159	0.180	0.280
	دی اکسید کربن	0.033	0.037	0.042	0.046	0.049	0.053	0.065
	مونوکسید کربن	0.168	0.166	0.163	0.158	0.153	0.147	0.115
	هیدروژن	0.305	0.339	0.361	0.375	0.383	0.387	0.370
ناحیه سوم	متان	0.368	0.302	0.252	0.213	0.182	0.157	0.089
	آب	0.048	0.064	0.080	0.095	0.112	0.128	0.213
	دی اکسید کربن	0.025	0.031	0.036	0.041	0.047	0.052	0.076
	مونوکسید کربن	0.217	0.158	0.154	0.149	0.220	0.216	0.184
	هیدروژن	0.341	0.381	0.409	0.428	0.440	0.447	0.439

با مشخص شدن غلظت مولی واکنش دهنده‌ها نسبت‌های مورد نیاز برای استفاده در دیاگرام سه تایی قابل دستیابی می‌باشد، این نسبت‌ها در شکلهای (۶-۷۶) تا (۶-۷۸) نشان داده شده است. با توجه به اینکه نسبت هیدروژن و اکسیژن در آب به ترتیب $0.667/0.333$ و $0.2/0.8$ می‌باشد، با افزودن آب به متان نسبت هیدروژن و کربن کاهش و نسبت اکسیژن افزایش می‌یابد. میزان این تغییرات در جدول (۶-۱۸) ارائه شده است. با توجه به تغییرات به وجود آمده در نسبت سه عنصر روند تغییرات در موقعیت عملکردی نشسته کربن در شکل‌های (۶-۷۹) تا (۶-۸۲) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش نسبت بخار به کربن از 0.5 به 0 ، شرایط عملکرد تقریباً بر روی خط جداکننده دو ناحیه نشسته کربن و بعد از آن قرار می‌گیرد و با رسیدن این نسبت به یک موقعیت عملکردی در هر سه ناحیه کاملاً در شرایط عاری از نشست کربن قرار می‌گیرد.

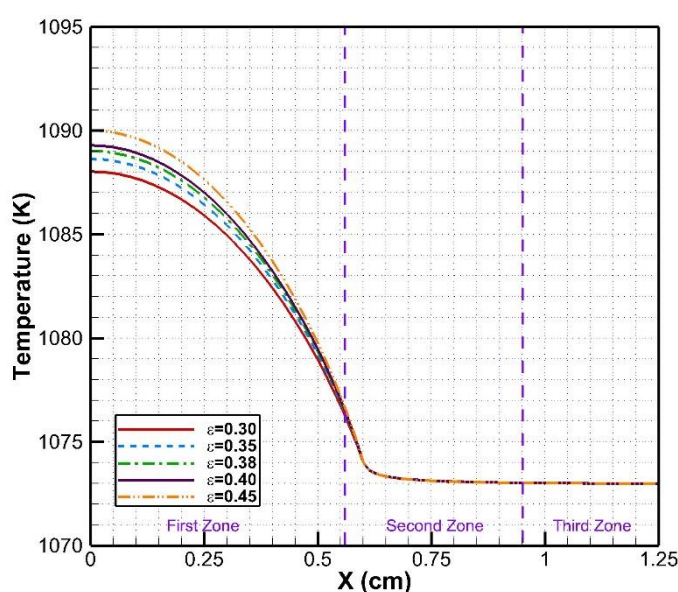
جدول (۶-۱۸) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای نسبت‌های بخار به کربن مختلف

	نسبت بخار به کربن	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه ۱	نسبت کربن	0.183	0.174	0.166	0.158	0.151	0.145	0.120
	نسبت هیدروژن	0.724	0.719	0.715	0.712	0.708	0.705	0.695
	نسبت اکسیژن	0.094	0.107	0.119	0.130	0.140	0.149	0.185
ناحیه ۲	نسبت کربن	0.185	0.176	0.168	0.161	0.154	0.148	0.122
	نسبت هیدروژن	0.725	0.720	0.716	0.712	0.708	0.705	0.694
	نسبت اکسیژن	0.090	0.104	0.117	0.128	0.138	0.147	0.184
ناحیه ۳	نسبت کربن	0.191	0.183	0.176	0.170	0.164	0.158	0.134
	نسبت هیدروژن	0.712	0.703	0.696	0.689	0.683	0.678	0.658
	نسبت اکسیژن	0.098	0.113	0.128	0.141	0.153	0.165	0.208

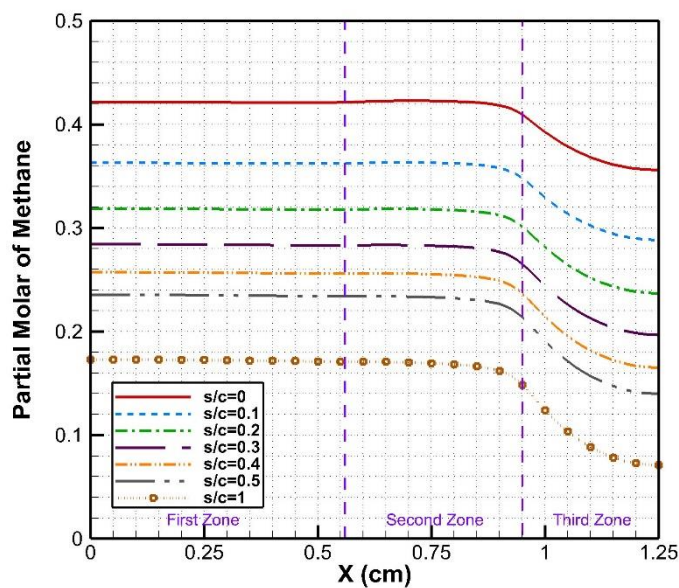
در روش فعالیت کربن نیز ضرایب به دست آمده برای سه واکنش در شکلهای (۶-۸۳) تا (۶-۸۵) نشان داده شده است. به دلیل افزایش غلظت آب و دی‌اکسید کربن ضریب فعالیت کربن سه واکنش با افزایش میزان آب ورودی افزایش می‌یابد و بنابراین ضریب کلی فعالیت کربن و لگاریتم طبیعی آن نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه در این روش نیز با افزایش نسبت بخار به کربن ورودی امکان نشست کربن کاهش می‌یابد.

جدول (۶-۱۹) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای نسبت‌های بخار به کربن مختلف

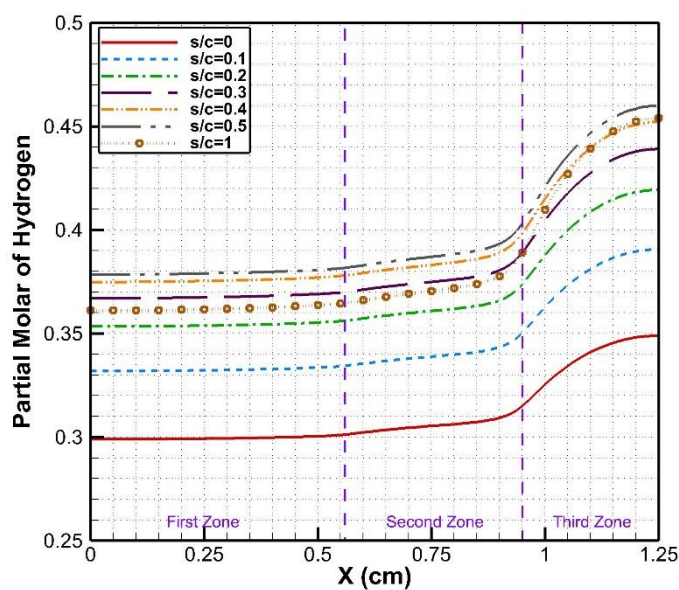
	نسبت بخار به کربن	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه اول	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	8.71E-05	1.25E-04	1.61E-04	1.95E-04	2.25E-04	2.50E-04	3.09E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	1500.87	1721.30	1978.36	2276.49	2621.21	3018.51	6006.95
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	1693.77	1980.69	2307.80	2683.67	3117.12	3617.34	7456.44
	ضریب کلی فعالیت کربن	221.44	425.52	736.22	1190.77	1836.23	2730.73	13854.58
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	5.40	6.05	6.60	7.08	7.52	7.91	9.54
ناحیه دوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	1.05E-04	1.50E-04	1.94E-04	2.36E-04	2.73E-04	3.05E-04	3.84E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	892.36	1048.64	1223.47	1421.27	1646.28	1902.57	3780.39
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	1085.39	1311.55	1556.04	1829.04	2138.46	2491.45	5142.24
	ضریب کلی فعالیت کربن	101.41	206.47	370.09	612.79	960.41	1444.71	7473.78
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	4.62	5.33	5.91	6.42	6.87	7.28	8.92
ناحیه سوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	1.50E-04	2.28E-04	3.15E-04	4.08E-04	5.05E-04	6.04E-04	1.04E-03
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	418.75	485.64	560.80	646.65	745.64	860.18	1738.76
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	510.04	591.32	682.03	784.84	902.48	1037.73	2066.09
	ضریب کلی فعالیت کربن	32.04	65.58	120.52	207.14	340.03	539.24	3719.47
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	3.47	4.18	4.79	5.33	5.83	6.29	8.22



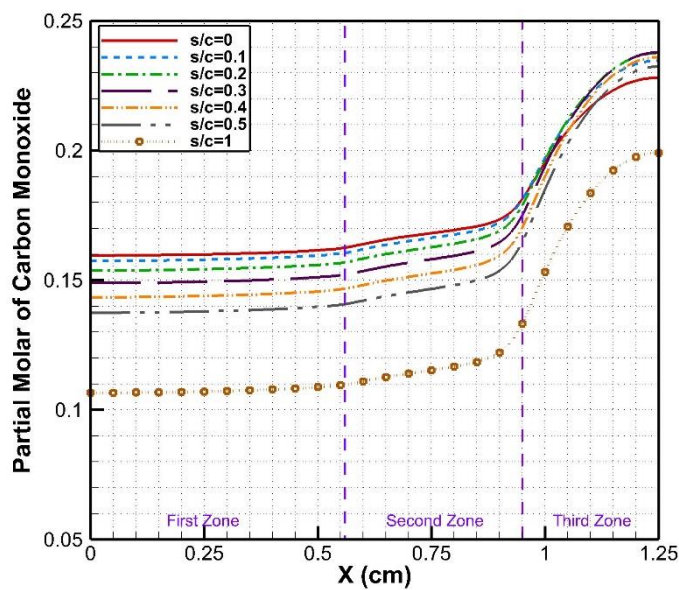
شکل (۶-۶۷) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد



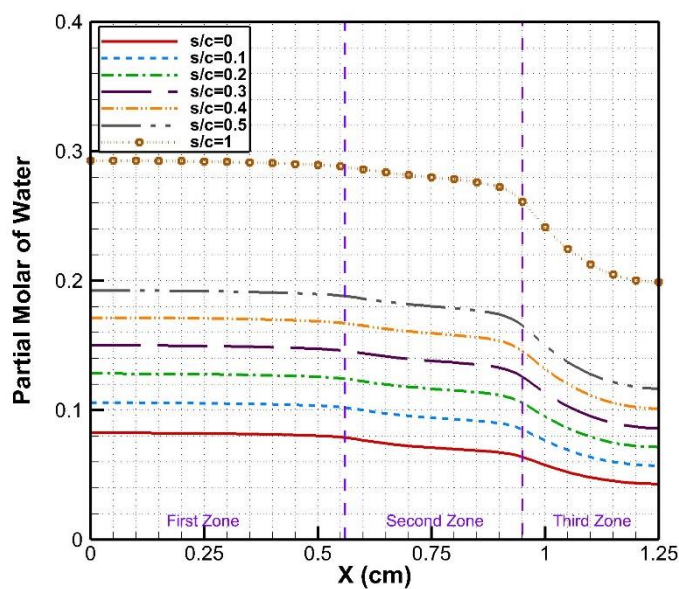
شکل (۶-۶۸) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



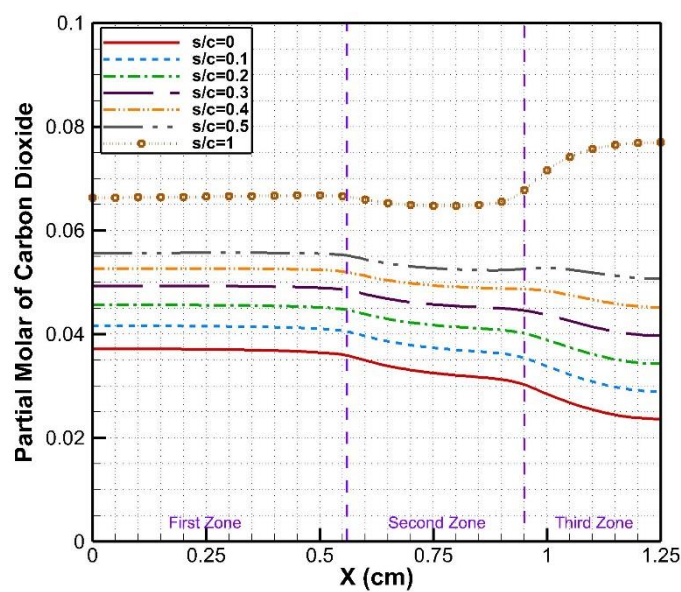
شکل (۶-۶۹) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



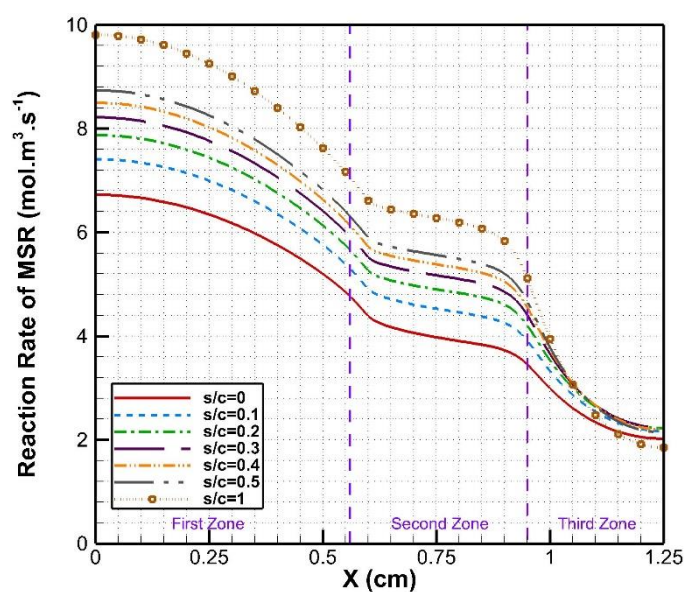
شکل (۶-۷۰) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



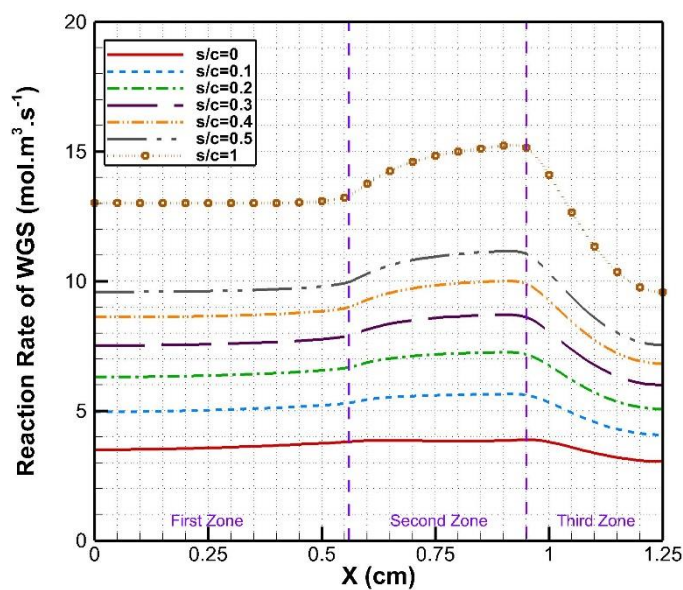
شکل (۶-۷۱) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



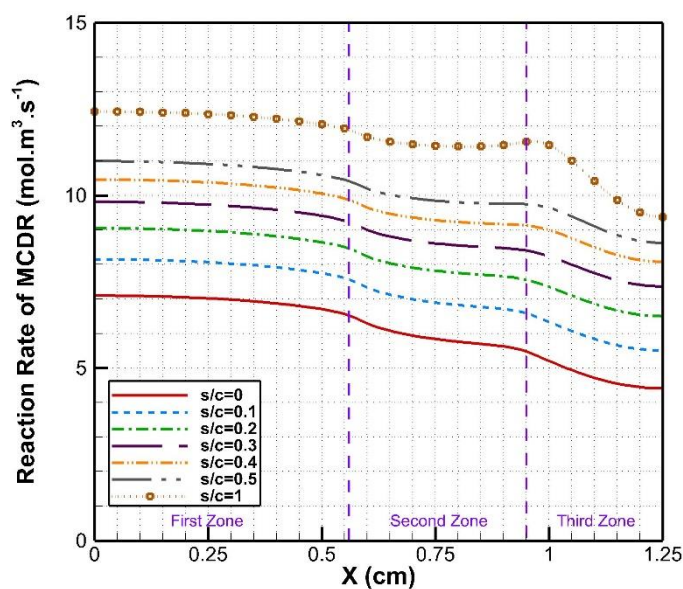
شکل (۶-۷۲) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



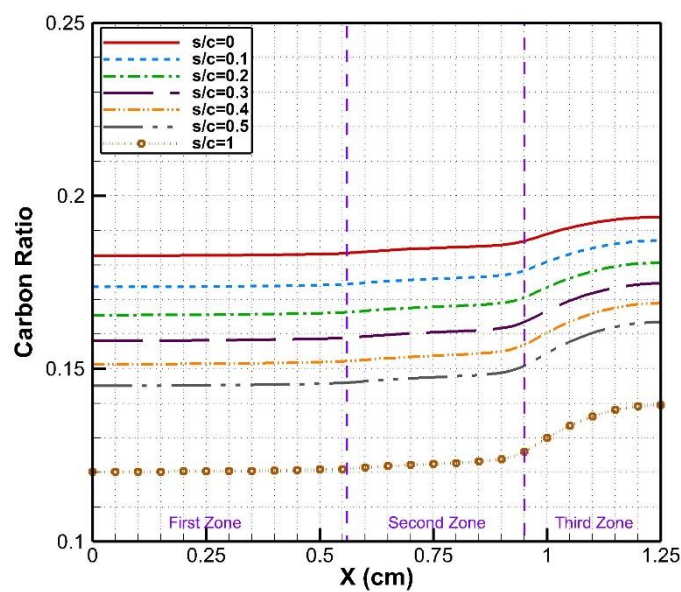
شکل (۶-۷۳) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



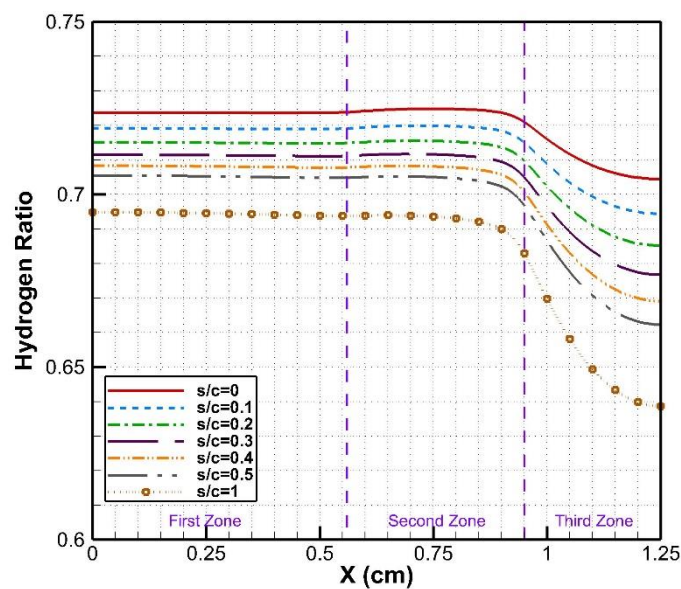
شکل (۷۴-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد



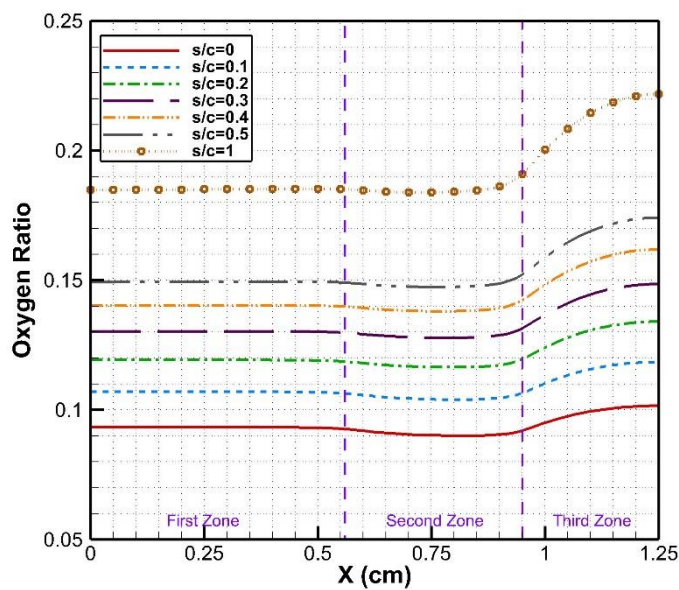
شکل (۷۵-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



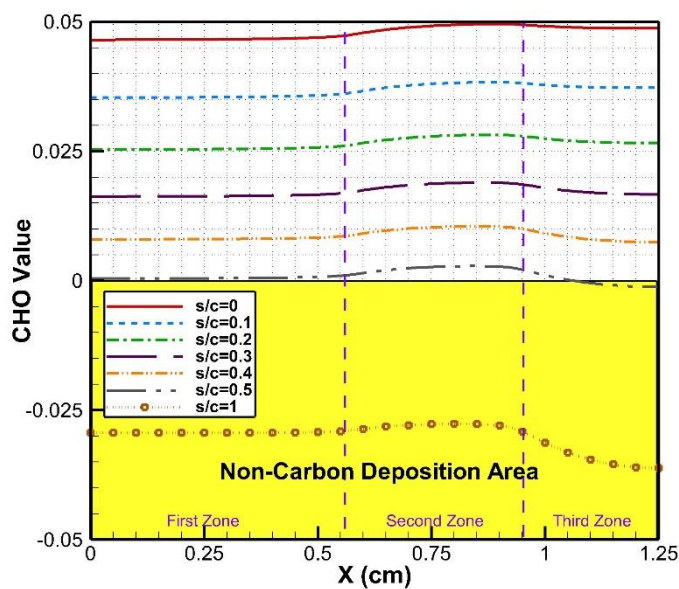
شکل (۶-۷۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



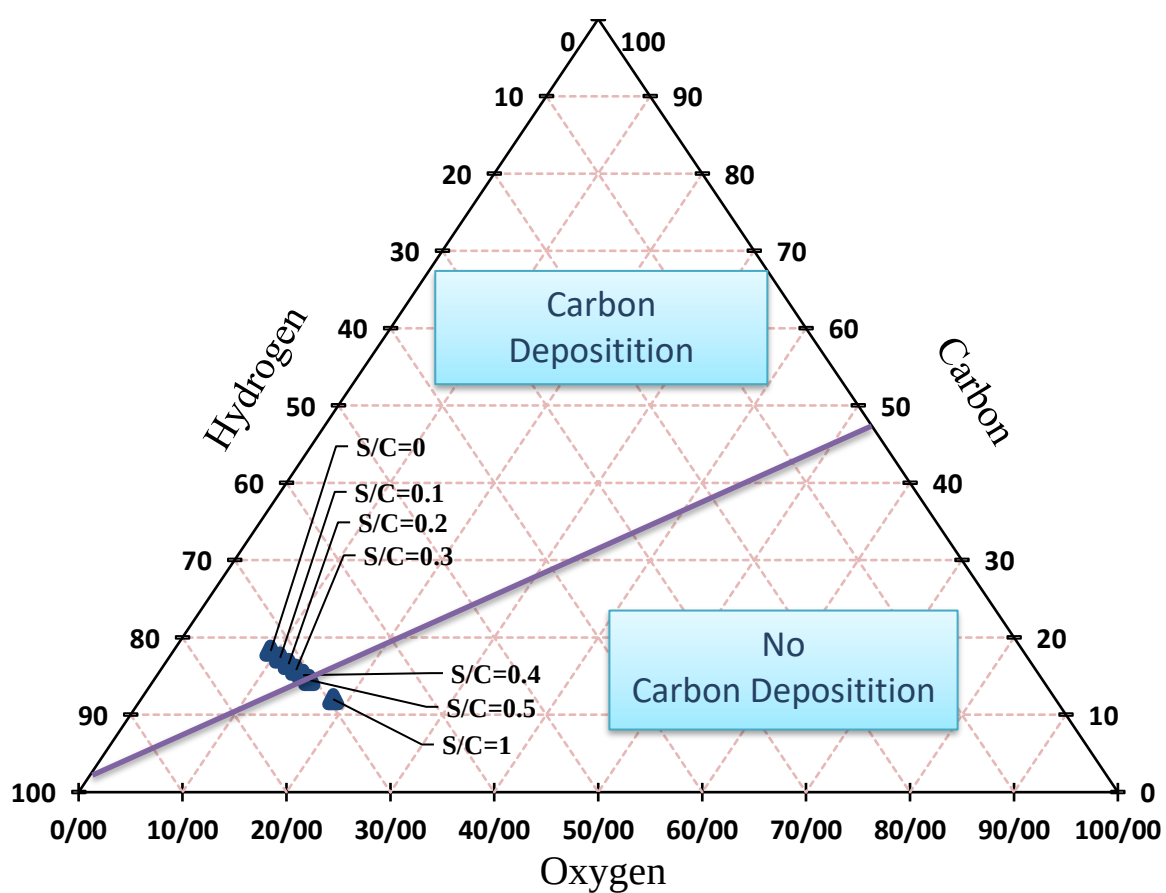
شکل (۶-۷۷) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



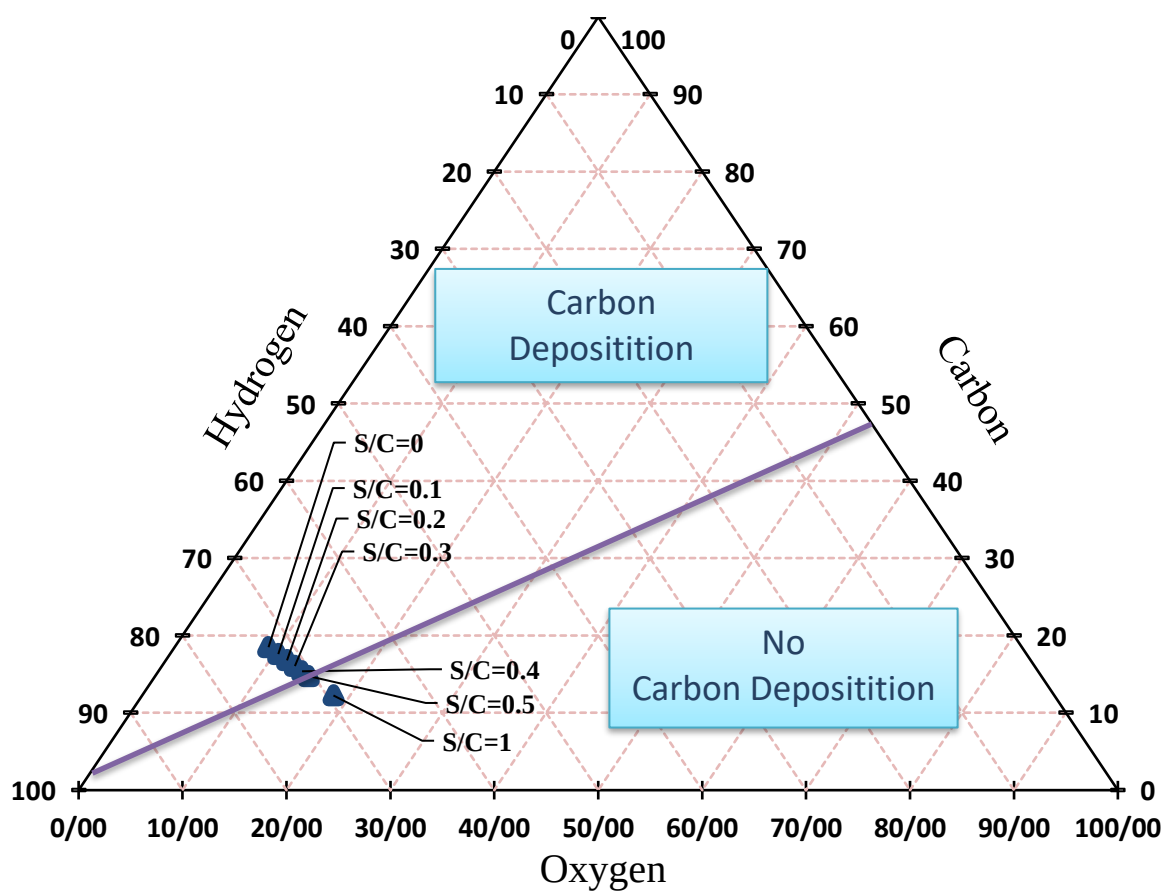
شکل (۶-۷۸) تاثیر افزودن بخار آب بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



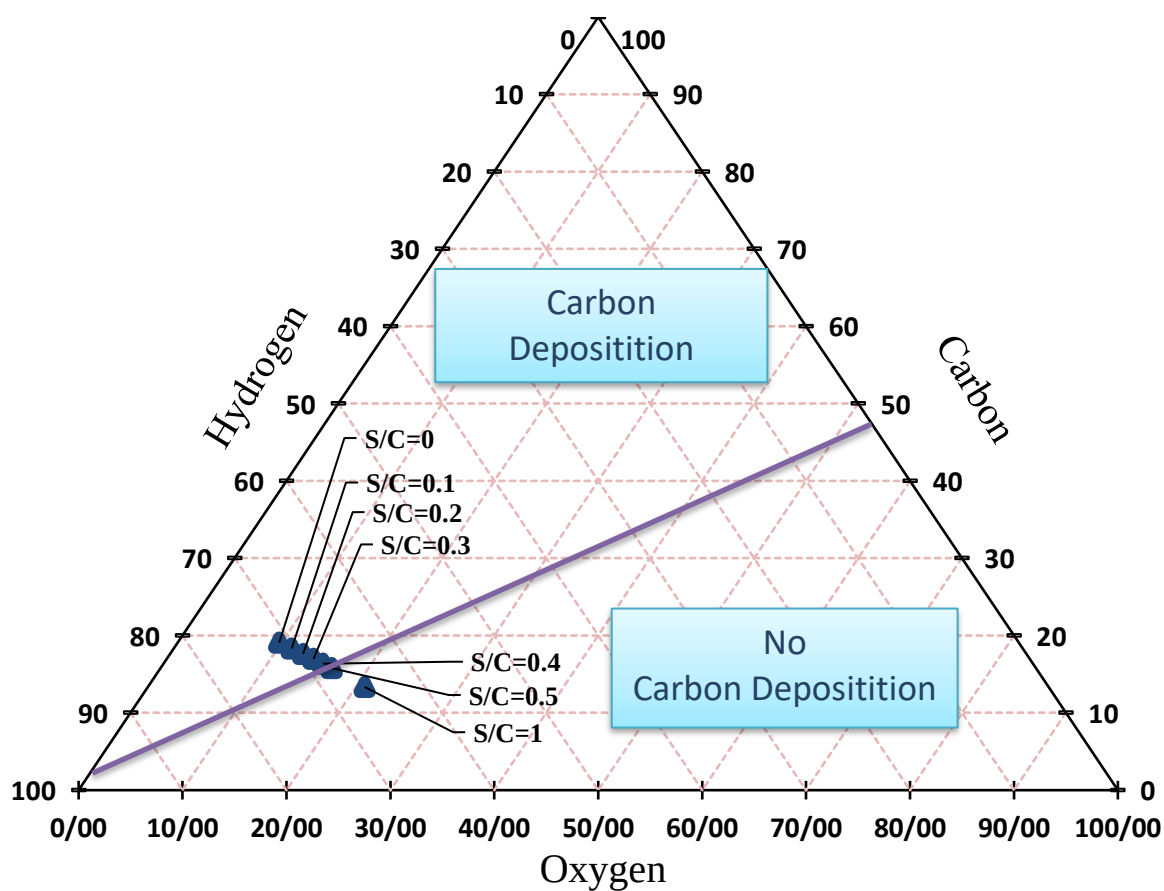
شکل (۶-۷۹) تاثیر افزودن بخار آب بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد



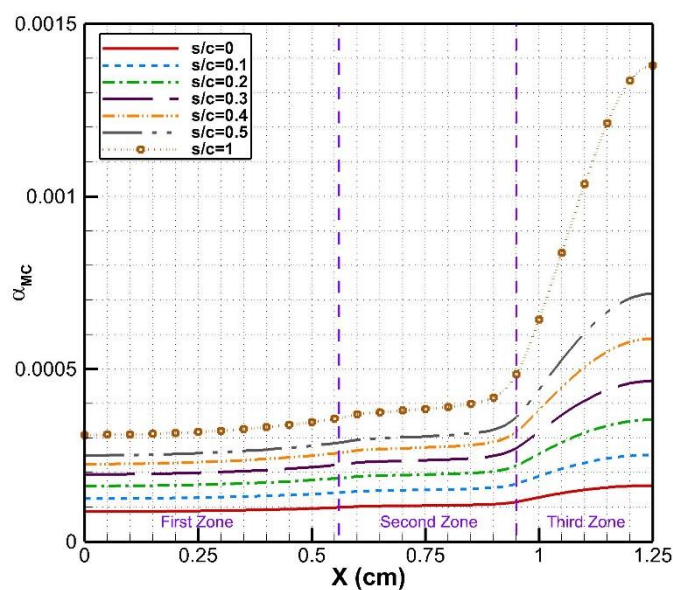
شکل (۸۰-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی



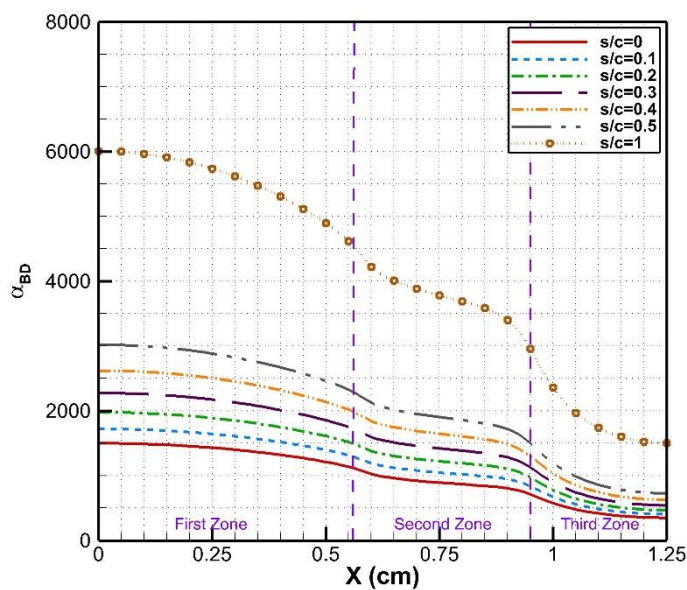
شکل (۸۱-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی



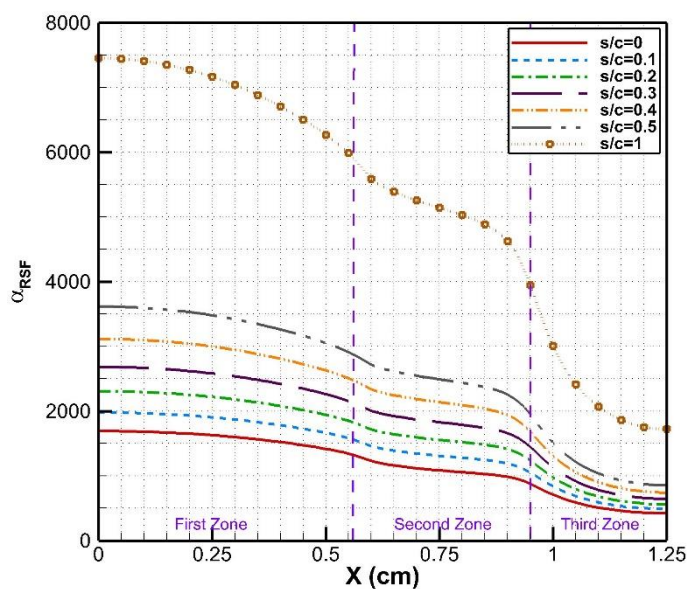
شکل (۸۲-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی



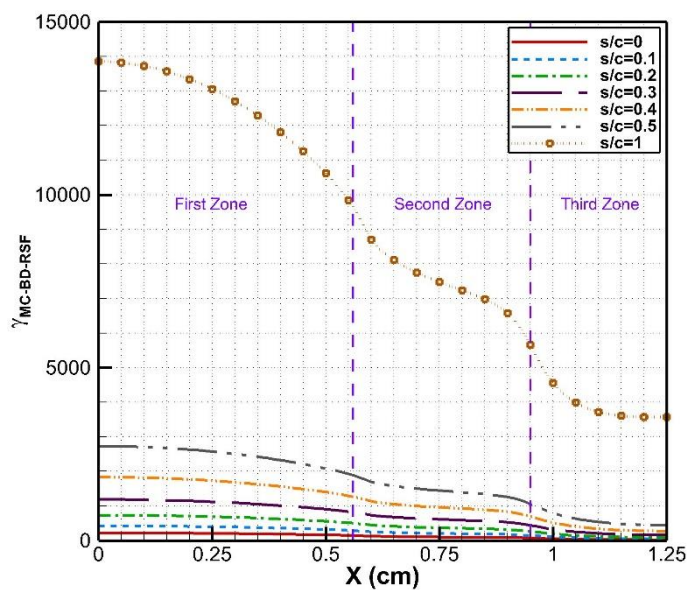
شکل (۸۳-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



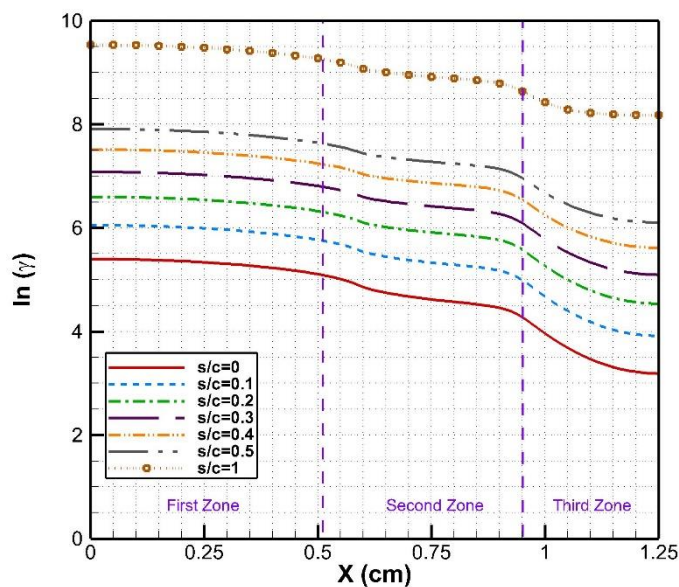
شکل (۸-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۸-۷) تاثیر افزودن بخار آب بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۸۶-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۸۷-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد

۶-۷- بررسی تاثیر افزودن هوا

با توجه به بررسی‌های صورت گرفته اکسیژن بیشترین تاثیر را در جلوگیری از نشست کربن و حذف رسوبات کربن دارد، در همین راستا یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر مورد مطالعه قرار گرفته است، افزودن اکسیژن به سوخت ورودی می‌باشد. این روش می‌تواند به صورت افزودن اکسیژن به صورت خالص و یا از طریق هوا صورت گیرد. اکسیژن اضافه شده از دو طریق می‌تواند منجر به مصرف متان و تولید گازهای هیدروژن و مونوکسید کربن شود، از یک طرف می‌تواند با انجام اکسیداسیون جزئی گاز سنتز تولید کند و از طرف دیگر با سوزاندن متان و تولید آب و دی‌اکسید کربن منجر به انجام واکنش‌های رفورمینگ با آب و دی‌اکسید کربن شود.

در این راستا سعی شده است، تا با انجام شبیه‌سازی تاثیر نسبت‌های مختلف هوا به متان بر امکان نشست کربن و همچنین حذف رسوب کربن مورد بررسی قرار گیرد. نتایج به دست آمده در جداول (۶-۱۹) تا (۶-۲۲) و شکل‌های (۶-۸۸) تا (۶-۱۰۸) نشان داده شده است.

با افزودن هوا با توجه به اینکه نرخ واکنش اکسیداسیون کامل بسیار بیشتر از نرخ اکسیداسیون جزئی است، بخش عمده اکسیژن صرف سوزاندن متان و تولید آب و دی‌اکسید کربن می‌شود و همین دلیل غلظت آب و دی‌اکسید کربن همان‌طور که در شکل‌های (۶-۹۲) و (۶-۹۳) نشان داده شده است، افزایش می‌یابد. با بالا رفتن غلظت آب و دی‌اکسید کربن انتظار می‌رود، نرخ واکنش‌های رفورمینگ با بخار و با دی‌اکسید کربن و همچنین نرخ واکنش انتقال آب به گاز افزایش یابد. این موضوع با یک استثنا مواجه می‌باشد و آن کاهش نرخ واکنش رفورمینگ با بخار می‌باشد. این اتفاق به دلیل اهمیت غلظت مولی متان و با کاهش شدید آن اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر باید به این موضوع توجه کرد، که حضور اکسیژن به همراه نیتروژن می‌باشد و تقریباً چهار برابر اکسیژن شرکت کننده در واکنش، گاز خنثی نیتروژن وجود دارد. این امر منجر به کاهش غلظت سایر واکنش‌دهنده‌ها می‌شود. به طوری که علی‌رغم افزایش نرخ مجموعه واکنش‌های رفورمینگ، غلظت دو واکنش‌دهنده هیدروژن و مونوکسید کربن همان‌طور که در شکل‌های (۶-۹۰) و (۶-۹۱) نشان داده شده است، کاهش می‌یابد. برای غلظت مونوکسید کربن علاوه بر حضور نیتروژن یک عامل دیگر هم موثر است و آن افزایش زیاد نرخ واکنش انتقال آب گاز می‌باشد. مقادیر کمی مربوط به نرخ واکنش‌ها و غلظت‌ها برای سه ناحیه به ترتیب در جداول (۶-۱۹) و (۶-۲۰) ارائه شده است.

جدول (۶-۲۰) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای نسبت‌های هوا به کربن مختلف

	نسبت هوا به کربن	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه اول	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	6.74	6.51	6.27	6.07	6.07	5.65	4.72
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	3.51	3.64	3.82	4.20	4.20	4.84	5.84
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی‌اکسید کربن	7.14	7.26	7.57	8.31	8.31	9.55	11.58
ناحیه دوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	3.97	3.81	3.67	3.58	3.58	3.36	2.81
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	3.85	3.93	4.10	4.51	4.51	5.21	6.37
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی‌اکسید کربن	5.85	5.91	6.18	6.88	6.88	8.05	10.07
ناحیه سوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	2.31	2.18	2.07	1.95	1.95	1.71	1.19
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	3.38	3.46	3.69	4.18	4.18	5.01	6.32
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی‌اکسید کربن	4.71	4.76	4.99	5.52	5.52	6.39	7.54

با توجه به نتایج به دست آمده برای غلظت‌های مولی واکنش‌دهنده‌ها، نسبت‌های هیدروژن اکسیژن و کربن برای استفاده در دی‌اگرام سه تایی به دست می‌آید. این نتایج در شکل‌های (۶-۹۷) تا (۶-۹۹) نشان داده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده به دلیل افزایش نسبت هوا به متان در ورودی سیستم، نسبت اکسیژن به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد، در حالی که نسبت دو عنصر دیگر کاهش می‌یابد. مقادیر مربوط به نسبت‌ها در سه ناحیه پیل سوختی برای نسبت هوا به متان‌های مختلف در جدول (۶-۲۲) ارائه شده است. با توجه به مقادیر به دست آمده نقطه عملکردی نشسته کربن برای سه ناحیه مختلف در دی‌اگرام‌های سه تایی نشان داده شده است (شکل‌های

(۶-۱۰۰) تا (۶-۱۰۳)). با توجه به نتایج ارائه شده برای نسبت هوا به متان ۵/۰، موقعیت عملکردی در داخل محدوده عاری از نشسته کربن قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است در این حالت میزان اکسیژن به متان در حدود ۱/۰ می‌باشد و این موضوع اهمیت استفاده از اکسیژن را بیشتر مشخص می‌کند. به طوری که در حالتی که از اکسیژن خالص جهت افزودن به متان استفاده شود، نیاز به نسبت اکسیژن به متان بسیار کمتری در برابر نسبت بخار به کربن جهت جلوگیری از نشسته کربن و یا حذف رسوبات کربن می‌باشد.

جدول (۶-۲۱) غلظت واکنش دهنده‌ها در مرکز سه ناحیه برای نسبت‌های هوا به کربن مختلف

	نسبت هوا به کربن	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه اول	متان	0.285	0.402	0.374	0.335	0.302	0.274	0.181
	آب	0.216	0.084	0.086	0.093	0.100	0.106	0.132
	دی اکسید کربن	0.169	0.038	0.039	0.042	0.045	0.048	0.061
	مونوکسید کربن	0.656	0.154	0.146	0.144	0.142	0.140	0.124
	هیدروژن	0.002	0.286	0.268	0.263	0.258	0.251	0.216
ناحیه دوم	متان	0.288	0.403	0.374	0.335	0.301	0.273	0.178
	آب	0.224	0.072	0.074	0.081	0.087	0.093	0.119
	دی اکسید کربن	0.173	0.033	0.034	0.037	0.040	0.043	0.056
	مونوکسید کربن	0.656	0.163	0.154	0.153	0.152	0.150	0.135
	هیدروژن	0.005	0.293	0.275	0.271	0.265	0.259	0.224
ناحیه سوم	متان	0.281	0.347	0.318	0.276	0.240	0.210	0.111
	آب	0.275	0.048	0.049	0.054	0.058	0.062	0.081
	دی اکسید کربن	0.191	0.025	0.026	0.029	0.031	0.034	0.048
	مونوکسید کربن	0.608	0.154	0.146	0.144	0.211	0.212	0.204
	هیدروژن	0.001	0.330	0.313	0.311	0.308	0.304	0.275

جدول (۶-۲۲) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای نسبت‌های هوا به کربن مختلف

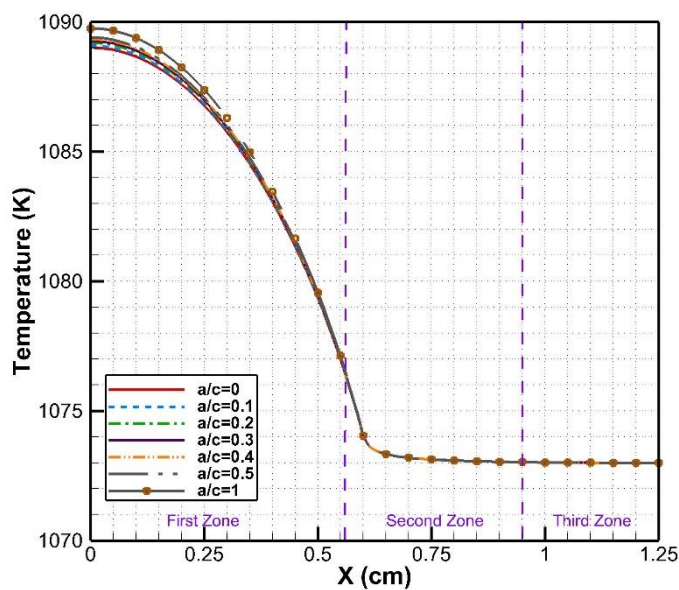
	نسبت هوا به کربن	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه ۱	نسبت کربن	0.182	0.182	0.182	0.180	0.178	0.177	0.169
	نسبت هیدروژن	0.724	0.721	0.718	0.709	0.701	0.693	0.656
	نسبت اکسیژن	0.094	0.096	0.101	0.111	0.121	0.130	0.175
ناحیه ۲	نسبت کربن	0.185	0.185	0.184	0.183	0.181	0.180	0.173
	نسبت هیدروژن	0.725	0.723	0.719	0.710	0.702	0.694	0.656
	نسبت اکسیژن	0.091	0.092	0.097	0.107	0.117	0.127	0.171
ناحیه ۳	نسبت کربن	0.191	0.191	0.191	0.191	0.190	0.190	0.187
	نسبت هیدروژن	0.711	0.708	0.703	0.691	0.680	0.669	0.618
	نسبت اکسیژن	0.098	0.101	0.106	0.118	0.129	0.141	0.195

با استفاده از مقادیر بدست آمده برای غلظت واکنش ضرایب مورد نیاز جهت استفاده در روش فعالیت کربن به دست می‌آید. این ضرایب در شکل‌های (۶-۱۰۴) تا (۶-۱۰۶) نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده به دلیل افزایش غلظت آب و دی‌اکسید کربن و کاهش غلظت متان ضرایب فعالیت هر سه واکنش افزایش می‌یابد. با افزایش این ضرایب ضریب کلی و لگاریتم طبیعی آن، همانطور که در شکل

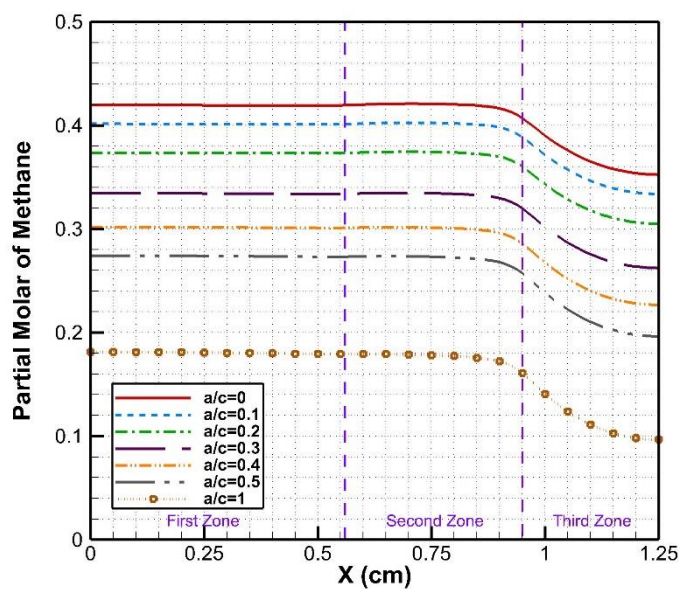
(۶-۱۰۷) و (۶-۱۰۸) نشان داده شده است، افزایش می‌یابد و امکان نشست کربن کاهش می‌یابد. مقادیر این ضرایب در جدول (۶-۲۳) ارائه شده است.

جدول (۶-۲۳) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای نسبت‌های هوا به کربن مختلف

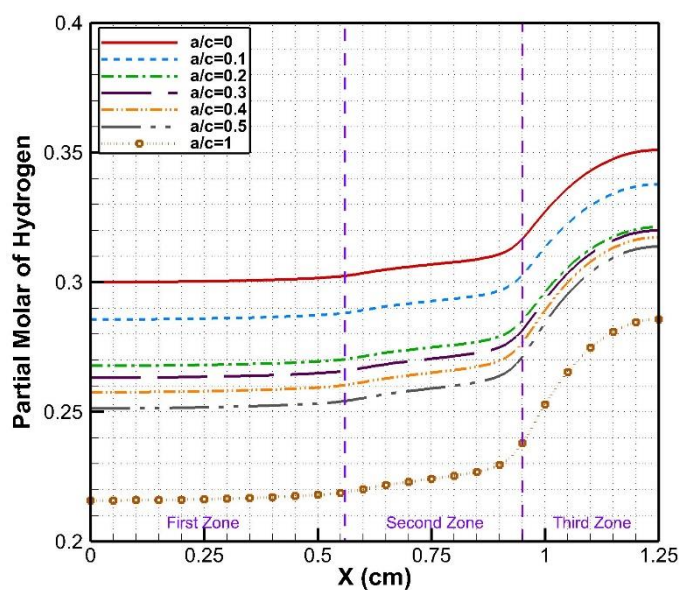
	نسبت هوا به کربن	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه اول	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	8.81E-05	8.34E-05	7.87E-05	8.49E-05	9.00E-05	9.43E-05	1.05E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	1508.49	1638.81	1887.35	2083.44	2296.10	2527.99	4104.87
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	1700.49	1868.40	2178.79	2417.24	2676.70	2959.93	4885.86
	ضریب کلی فعالیت کربن	226.08	255.46	323.64	427.39	553.16	705.48	2104.21
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	5.42	5.54	5.78	6.06	6.32	6.56	7.65
ناحیه دوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	1.06E-04	1.01E-04	9.58E-05	1.04E-04	1.11E-04	1.17E-04	1.34E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	891.56	957.88	1095.32	1215.51	1343.23	1480.52	2391.14
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	1083.83	1180.14	1370.48	1527.98	1696.53	1878.36	3087.61
	ضریب کلی فعالیت کربن	102.61	114.21	143.80	192.80	252.21	324.21	988.13
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	4.63	4.74	4.97	5.26	5.53	5.78	6.90
ناحیه سوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	1.53E-04	1.49E-04	1.46E-04	1.67E-04	1.87E-04	2.08E-04	3.22E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	411.69	431.15	476.27	509.06	545.04	585.12	891.20
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	501.26	531.48	597.49	643.83	693.56	747.73	1136.03
	ضریب کلی فعالیت کربن	31.58	34.13	41.61	54.65	70.83	91.18	326.14
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	3.45	3.53	3.73	4.00	4.26	4.51	5.79



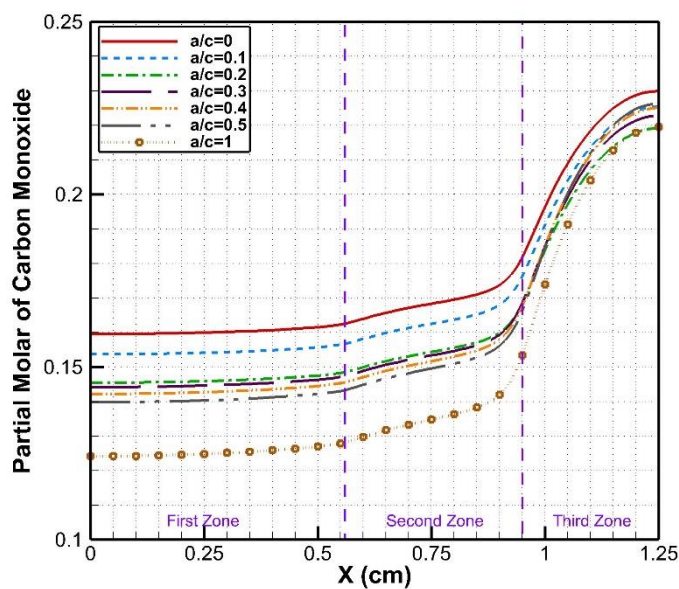
شکل (۸-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد



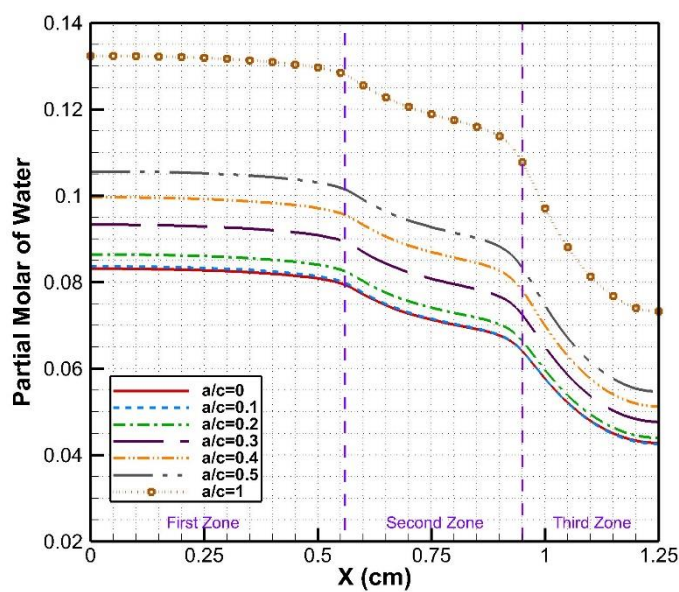
شکل (۸-۹) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



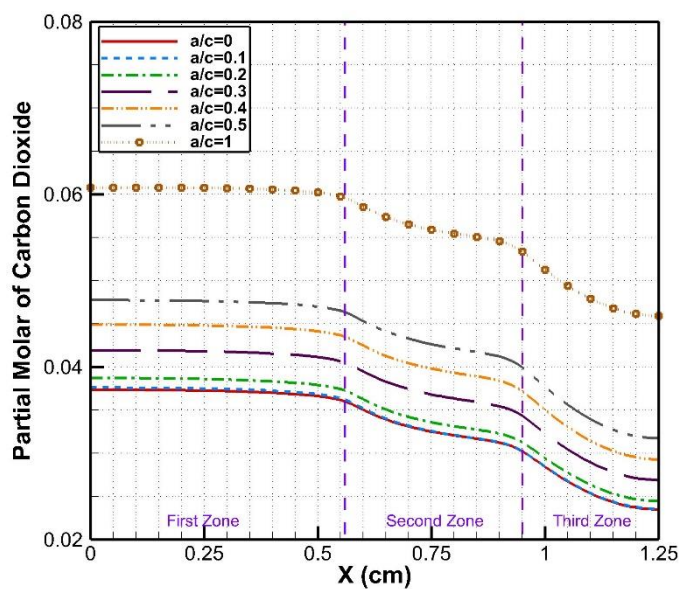
شکل (۹۰-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



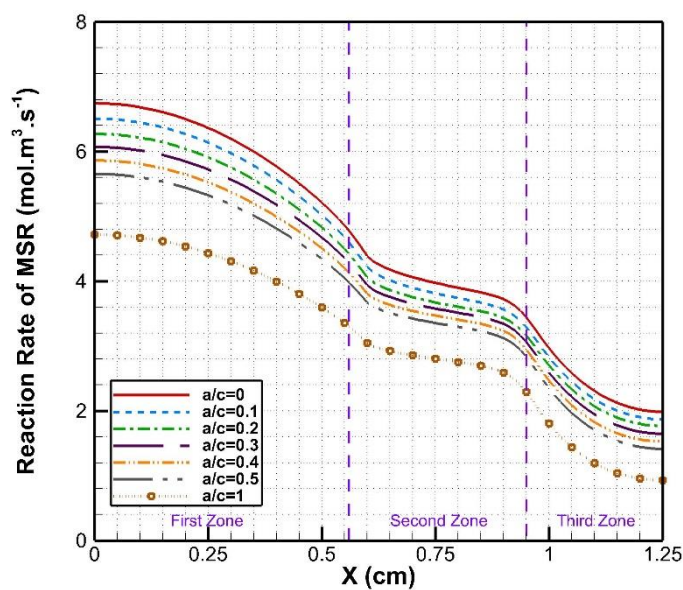
شکل (۹۱-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



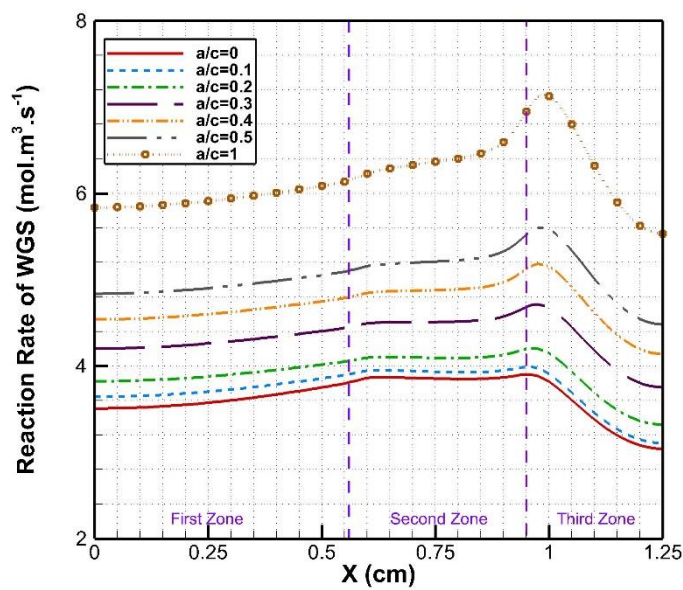
شکل (۹۲-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



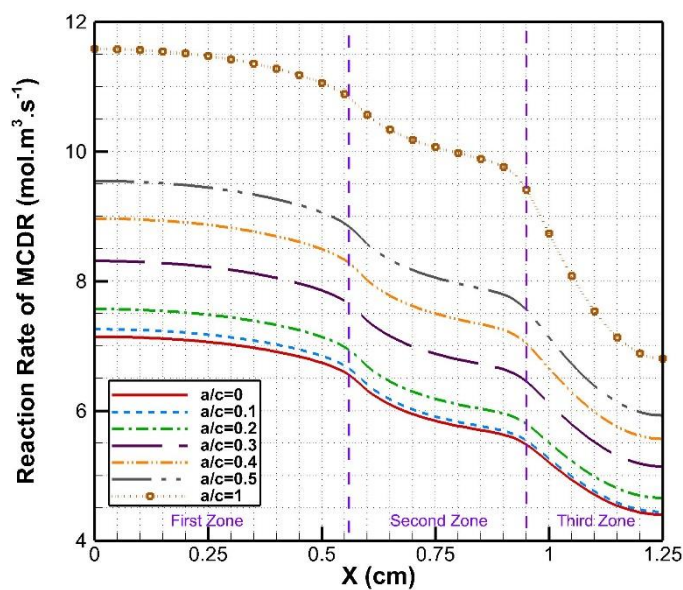
شکل (۹۳-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



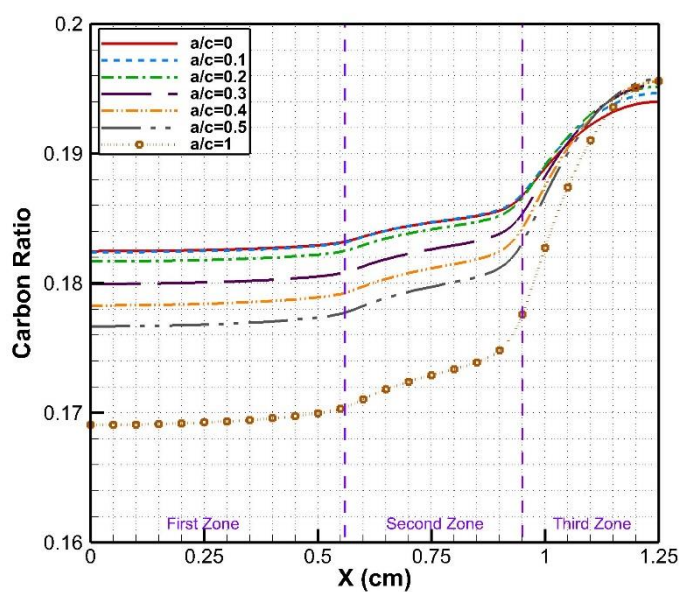
شکل (۹۴-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



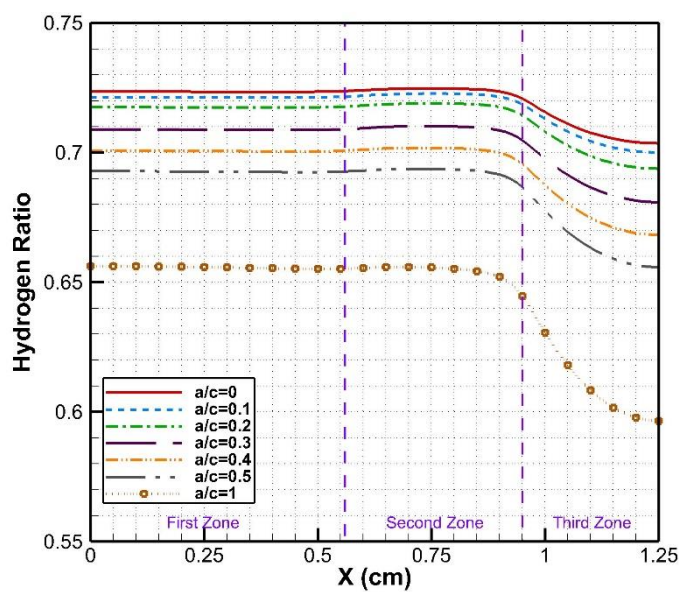
شکل (۹۵-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد



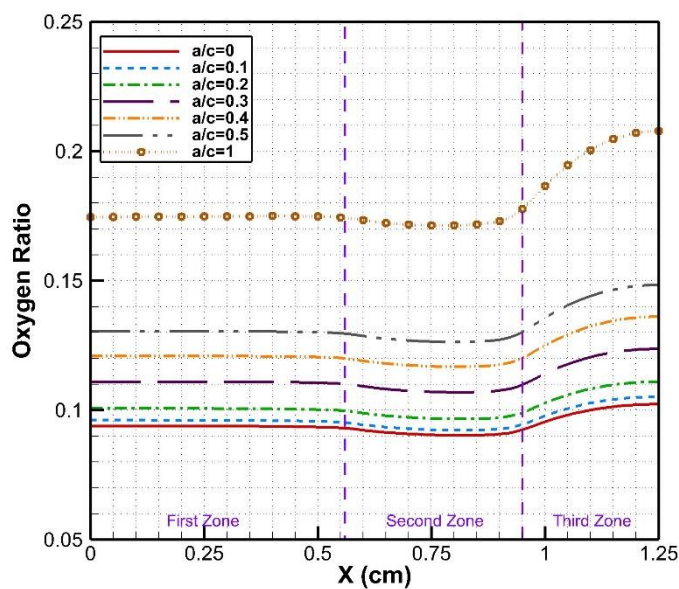
شکل (۹۶-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



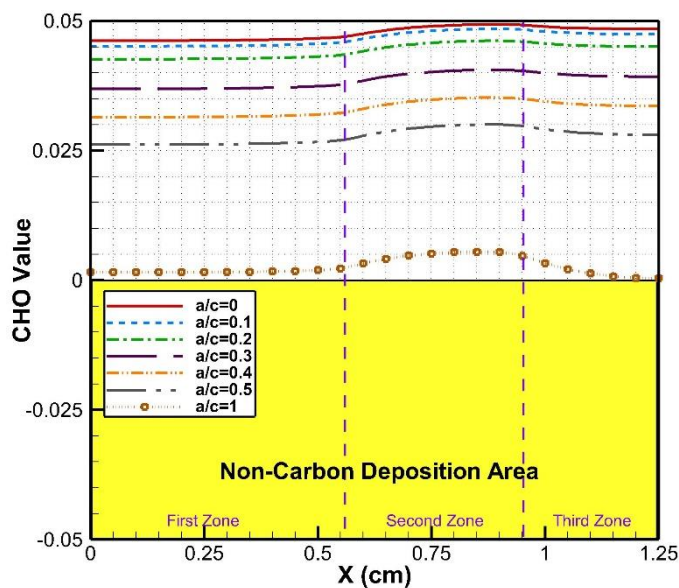
شکل (۹۷-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



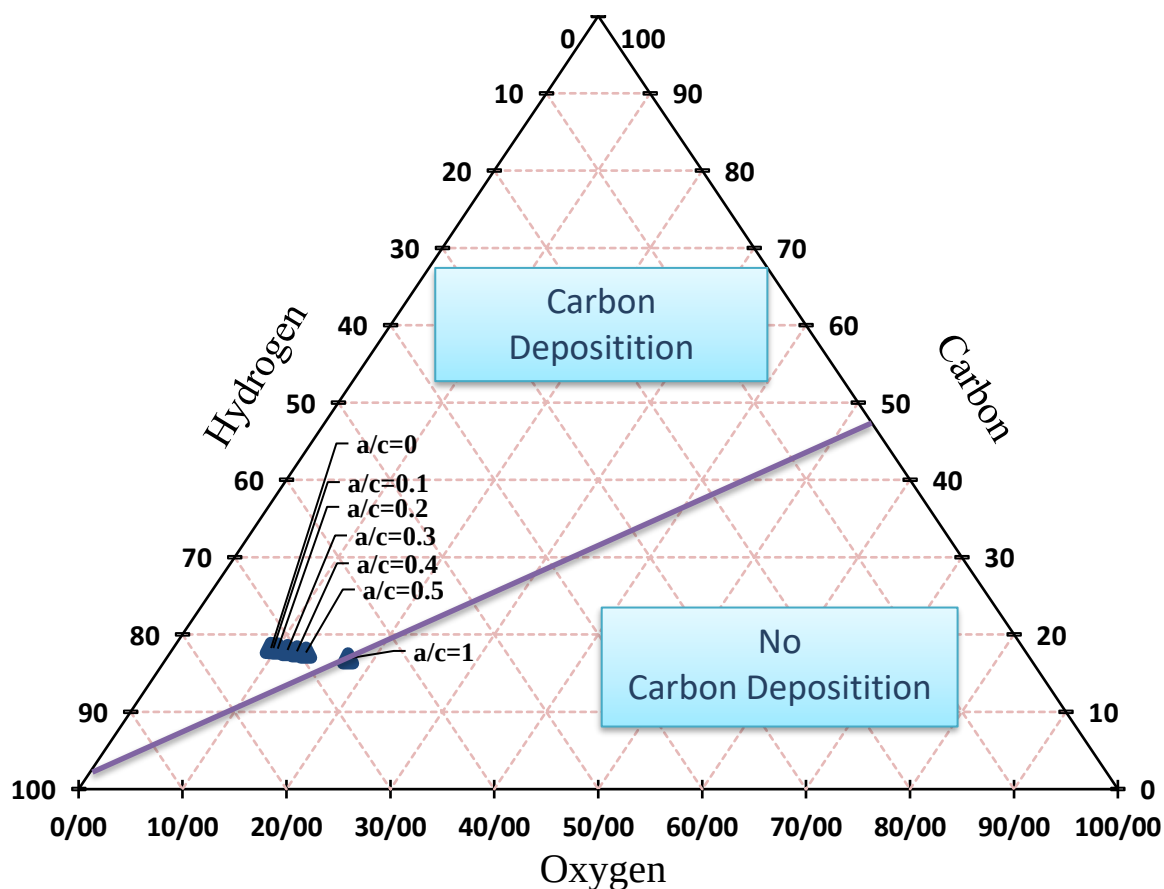
شکل (۹۸-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



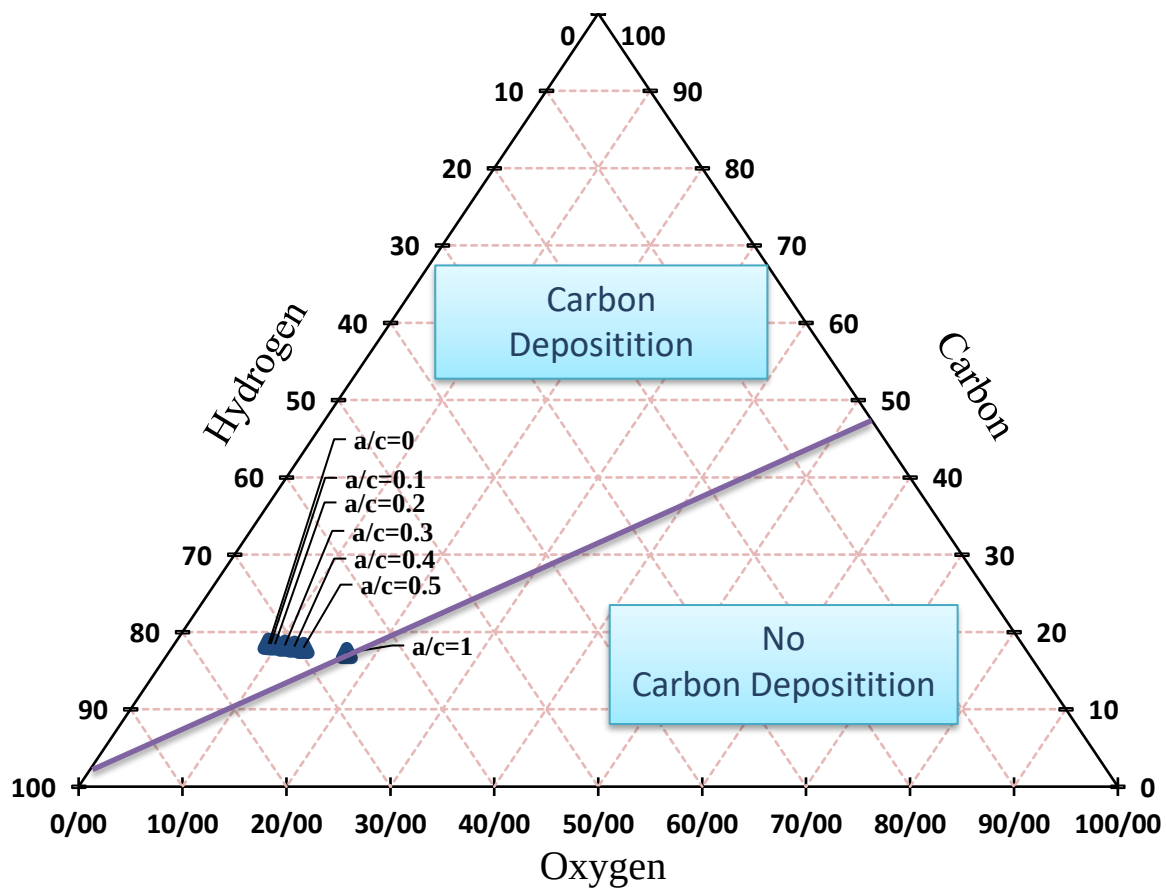
شکل (۹۹-۶) تاثیر افزودن هوا آب بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



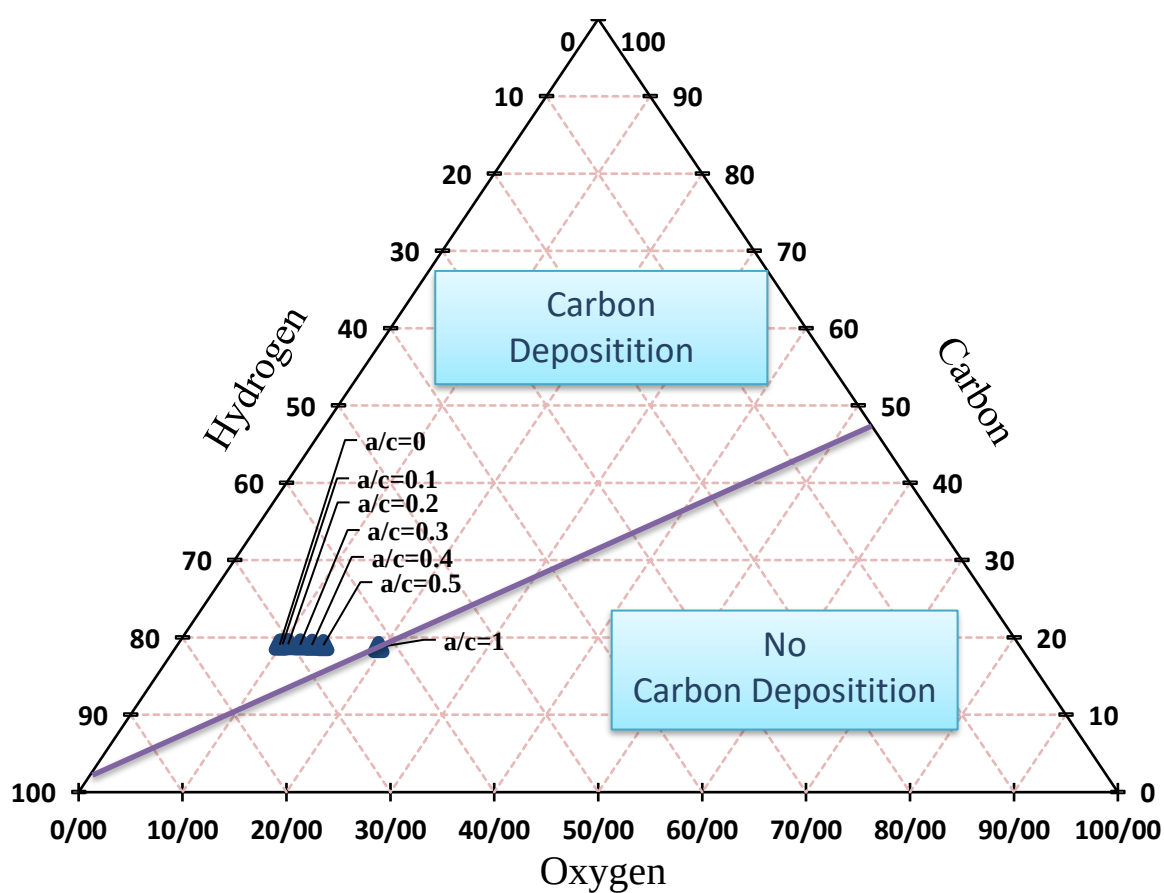
شکل (۱۰-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد



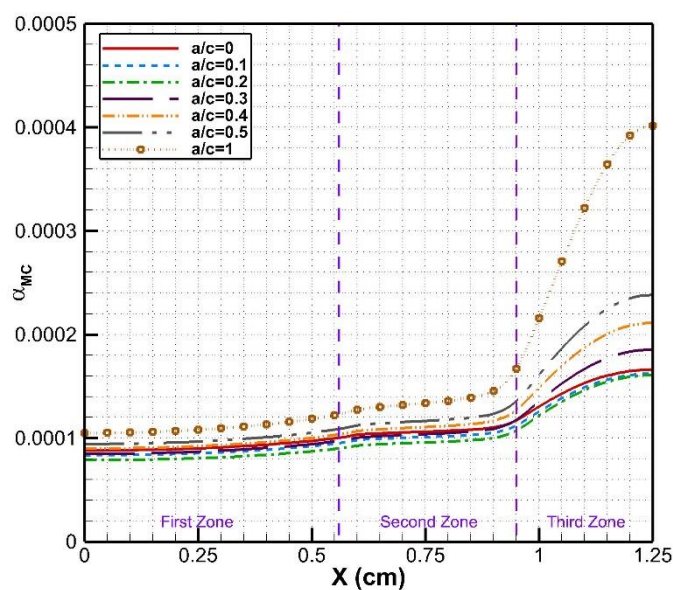
شکل (۱۰-۷) تاثیر افزودن هوا بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی



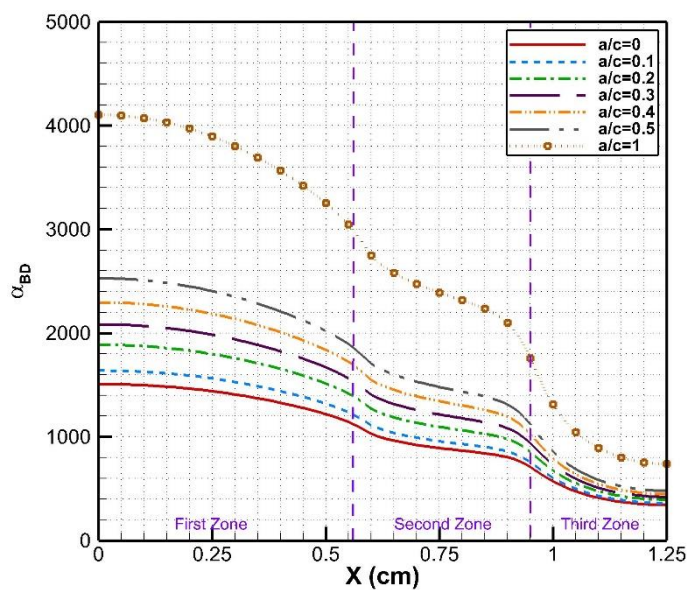
شکل (۶-۱۰۲) تاثیر افزودن هوا بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی



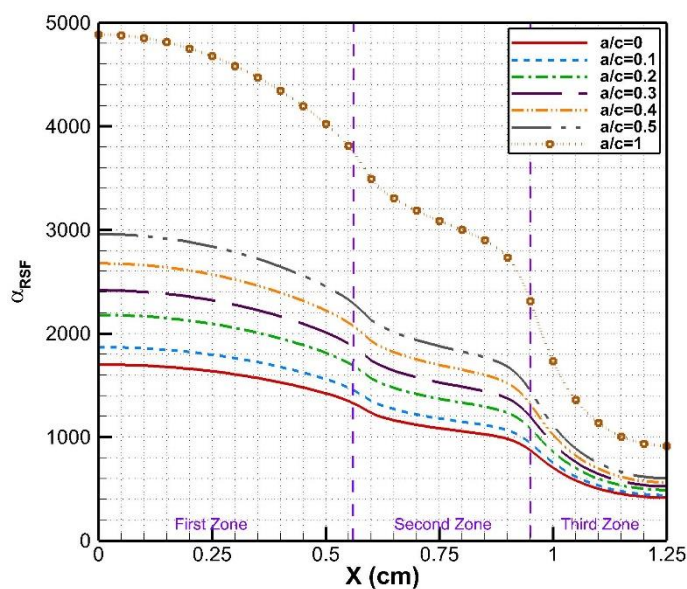
شکل (۱۰-۳) تاثیر افزودن هوا بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی



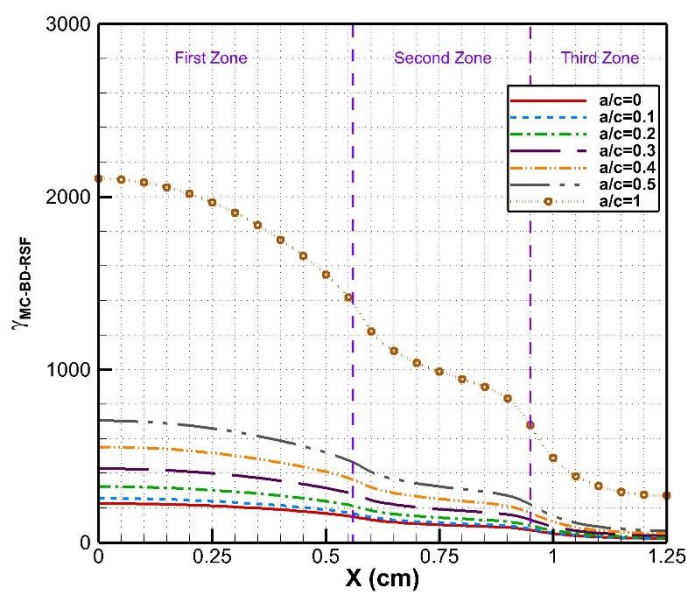
شکل (۱۰-۴) تاثیر افزودن هوا بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



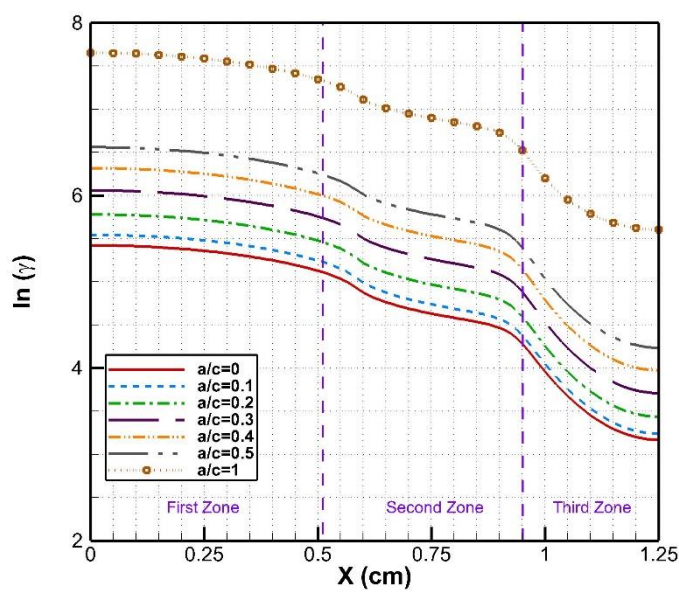
شکل (۱۰۵-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۱۰۶-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۱۰-۶) تاثیر افزودن هوا بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۱۰-۷) تاثیر افزودن هوا بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد

۸-۶- بررسی تاثیر افزودن دی اکسید کربن

یکی دیگر از واکنش دهنده هایی که در این مطالعه افزودن آن جهت جلوگیری از نشست کربن و حذف کربن رسوب کرده مورد بررسی قرار گرفته است، دی اکسید کربن می باشد. اهمیت این واکنش دهنده از آن جهت می باشد، که می تواند در فرآیند بودوارد شرکت کند و واکنش را به سمت مصرف کربن نشست کرده حرکت دهد. از طرف دیگر این گاز به همراه یک اتم کربن دارای دو اکسیژن نیز می باشد، که با توجه به اهمیت اکسیژن در دیاگرام سه تایی جهت قرار گرفتن در ناحیه عاری از نشسته کربن دارای اهمیت می باشد. یکی دیگر از دلایل بررسی این واکنش دهنده حضور آن در محصولات واکنش ناشی از اکسیداسیون مونوکسید کربن می باشد و می توان آن را از خروجی سیستم بازیابی کرد و دوباره به سیستم اضافه کرد.

در این راستا با استفاده از مدل تهیه شده، شبیه سازی برای نسبت های مختلف دی اکسید کربن به متان انجام و نتایج در جداول (۶-۲۳) تا (۶-۲۶) و شکل های (۶-۱۰۹) تا (۶-۱۲۹) ارائه شده است. با افزودن دی اکسید کربن همان طور که انتظار می رفت و در شکل (۶-۱۱۴) نشان داده شده است، غلظت این واکنش دهنده در پیل سوختی افزایش می یابد. با این افزایش و با توجه به اهمیت آن در واکنش رفورمینگ با دی اکسید کربن نرخ واکنش به میزان قابل توجهی افزایش می یابد. این موضوع منجر به کاهش غلظت متان شکل (۶-۱۱۰) و کاهش نرخ واکنش رفورمینگ با بخار می شود. از طرف دیگر افزایش بیشتر غلظت دی اکسید کربن نسبت به غلظت آب باعث می شود، نرخ واکنش انتقال آب گاز کاهش پیدا کند و حتی در نرخ بالای نسبت دی اکسید کربن به متان در سوخت ورودی نرخ این واکنش منفی و به سمت مصرف دی اکسید کربن و تولید آب حرکت کند.

جدول (۶-۲۴) نرخ فرایندها در مرکز سه ناحیه برای نسبت های دی اکسید کربن به متان مختلف

	CO ₂ /CH ₄	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه اول	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	6.72	5.91	5.24	4.70	4.70	3.91	2.90
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	3.51	3.02	2.45	1.77	1.77	0.18	-4.16
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	7.10	10.33	13.10	15.50	15.50	19.46	26.16
ناحیه دوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	3.98	3.48	3.08	2.75	2.75	2.27	1.65
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	3.84	3.30	2.73	2.12	2.12	0.78	-2.72
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	5.84	8.76	11.29	13.49	13.49	17.13	23.17
ناحیه سوم	نرخ فرایند رفورمینگ با بخار	2.34	1.89	1.55	1.27	1.27	0.89	0.45
	نرخ فرایند انتقال آب-گاز	3.38	4.21	4.85	5.31	5.31	5.79	5.22
	نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن	4.72	6.30	7.55	8.52	8.52	9.74	9.66

منفی شدن نرخ واکنش انتقال آب-گاز همان طور که در شکل (۶-۱۱۳) نشان داده شده است منجر به افزایش غلظت آب در پیل سوختی می شود، علاوه بر این کاهش نرخ واکنش انتقال آب گاز باعث تولید مونوکسید کربن و مصرف هیدروژن می شود، که این موضوع در کنار افزایش نرخ واکنش رفورمینگ با دی اکسید کربن و کاهش نرخ واکنش رفورمینگ با بخار منجر به افزایش نسبت مونوکسید کربن به هیدروژن تولیدی می شود و غلظت مونوکسید کربن افزایش و غلظت هیدروژن را کاهش می دهد. مقادیر مربوط به نرخ غلظت ها در سه ناحیه مختلف برای نسبت دی اکسید کربن به متان های مورد بررسی قرار گرفته در جدول (۶-۲۵) ارائه شده است.

جدول (۲۵-۶) غلظت واکنش دهنده‌ها در مرکز سه ناحیه برای نسبت‌های دی اکسید کربن به متان مختلف

	CO ₂ /CH ₄	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه اول	متان	0.422	0.350	0.297	0.255	0.222	0.196	0.123
	آب	0.083	0.087	0.091	0.095	0.098	0.102	0.119
	دی اکسید کربن	0.037	0.053	0.067	0.079	0.092	0.104	0.170
	مونوکسید کربن	0.160	0.206	0.242	0.269	0.290	0.306	0.342
	هیدروژن	0.299	0.304	0.304	0.302	0.298	0.292	0.246
ناحیه دوم	متان	0.423	0.350	0.295	0.253	0.219	0.192	0.118
	آب	0.071	0.075	0.079	0.082	0.086	0.089	0.106
	دی اکسید کربن	0.033	0.048	0.061	0.073	0.085	0.097	0.161
	مونوکسید کربن	0.168	0.217	0.253	0.282	0.304	0.321	0.360
	هیدروژن	0.305	0.311	0.312	0.310	0.306	0.300	0.255
ناحیه سوم	متان	0.368	0.288	0.228	0.181	0.144	0.115	0.043
	آب	0.048	0.050	0.052	0.054	0.057	0.060	0.082
	دی اکسید کربن	0.025	0.033	0.040	0.047	0.054	0.062	0.116
	مونوکسید کربن	0.217	0.206	0.242	0.269	0.390	0.412	0.456
	هیدروژن	0.341	0.351	0.356	0.358	0.356	0.351	0.304

در ادامه جهت بررسی نشست کربن با استفاده از دیاگرام سه تایی نسبت‌های سه عنصر هیدروژن و اکسیژن و کربن با استفاده از غلظت واکنش دهنده‌ها به دست می‌آید. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل‌های (۶-۱۱۸) تا (۶-۱۲۰)، با افزایش دی اکسید کربن و ثابت بودن چگالی جریان همان‌طور که انتظار می‌رفت، نسبت کربن و اکسیژن افزایش و نسبت هیدروژن کاهش می‌یابد. با توجه به مقادیر ارائه شده در جدول (۶-۲۶) نقاط عملکردی در سه ناحیه مختلف در دیاگرام سه تایی نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در نسبت اکسید کربن به متان برابر با ۰/۵، موقعیت عملکردی از نظر نشست کربن در مرز دو ناحیه و برای مقادیر بالاتر از آن در ناحیه عاری از نشست کربن قرار می‌گیرد. موضوعی که نشان می‌دهد، با افزودن دی اکسید کربن نیز می‌توان از نشست کربن در پیل سوختی اکسید جامد جلوگیری کرد و همچنین نرخ حذف آن را نیز افزایش داد.

جدول (۲۶-۶) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای نسبت‌های دی اکسید کربن به متان مختلف

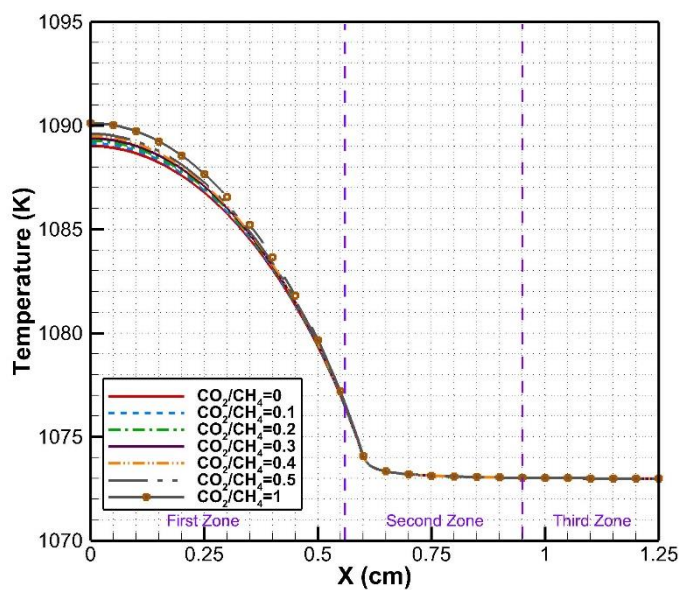
	CO ₂ /CH ₄	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه ۱	نسبت کربن	0.183	0.191	0.198	0.205	0.211	0.217	0.239
	نسبت هیدروژن	0.724	0.684	0.649	0.617	0.588	0.562	0.460
	نسبت اکسیژن	0.094	0.125	0.153	0.178	0.200	0.221	0.301
ناحیه ۲	نسبت کربن	0.185	0.194	0.201	0.209	0.215	0.221	0.244
	نسبت هیدروژن	0.725	0.685	0.649	0.616	0.587	0.560	0.455
	نسبت اکسیژن	0.090	0.122	0.150	0.175	0.198	0.219	0.301
ناحیه ۳	نسبت کربن	0.191	0.201	0.211	0.220	0.228	0.235	0.260
	نسبت هیدروژن	0.712	0.668	0.628	0.591	0.558	0.528	0.415
	نسبت اکسیژن	0.098	0.131	0.161	0.189	0.214	0.237	0.325

در روش دوم برای بررسی عملکرد سیستم از نظر نشست کربن که بر اساس فعالیت کربن برای سه واکنش مختلف تعریف می‌شود، نتایج بدست آمده در شکل‌های (۶-۱۲۵) تا (۶-۱۲۷) نشان داده شده است. این نتایج با مطالعات قبلی کمی متفاوت است، چرا که ضریب دو واکنش بودوارد و سنتز معکوس از یک روند افزایشی و کاهشی مشخص پیروی نمی‌کند. در این بررسی ضریب فعالیت کربن در فرآیند شکست متان با افزایش نسبت دی اکسید کربن به متال افزایش می‌یابد، چرا که کاهش غلظت متان نسبت به هیدروژن بیشتر است، اما برای ضرایب فعالیت کربن در واکنش‌های بودوارد و سنتز معکوس از آنجا که روند تغییرات غلظت دی اکسید کربن مونوکسید کربن و همچنین غلظت آب به حاصلضرب غلظت مونوکسید کربن و هیدروژن ثابت نیست، در نتیجه میزان ضرایب این دو واکنش همانطور که در شکل‌های (۶-۱۲۶) و (۶-۱۲۷) نشان داده شده است، ابتدا کاهشی و سپس افزایش می‌یابد.

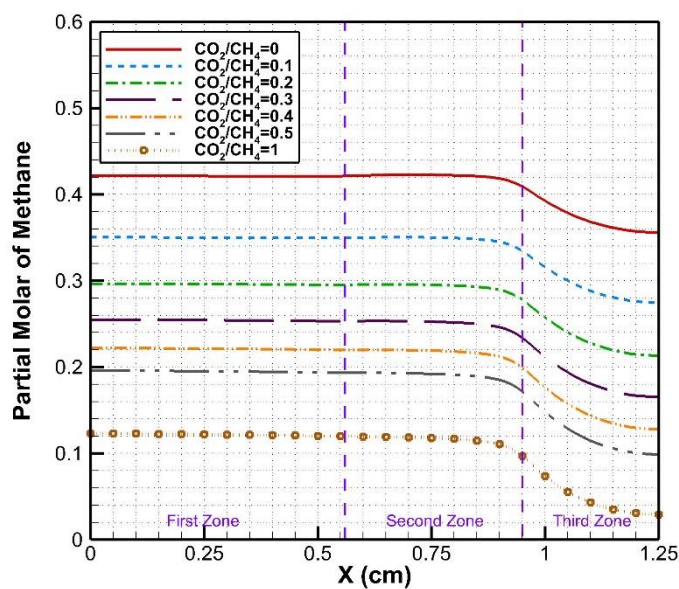
جدول (۶-۲۷) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای نسبت‌های دی اکسید کربن به متان مختلف

	CO ₂ /CH ₄	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1
ناحیه اول	ضریب فعالیت کربن برای فرآیند شکست متان	8.71E-05	1.08E-04	1.28E-04	1.47E-04	1.63E-04	1.77E-04	2.01E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرآیند بودوارد	1500.87	1279.52	1177.44	1136.43	1133.06	1156.30	1519.71
	ضریب فعالیت کربن برای فرآیند سنتز معکوس	1693.77	1363.45	1214.92	1146.03	1121.92	1127.42	1403.31
	ضریب کلی فعالیت کربن	221.44	188.22	183.01	191.02	207.70	231.30	428.59
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	5.40	5.24	5.21	5.25	5.34	5.44	6.06
ناحیه دوم	ضریب فعالیت کربن برای فرآیند شکست متان	1.05E-04	1.31E-04	1.56E-04	1.81E-04	2.03E-04	2.22E-04	2.62E-04
	ضریب فعالیت کربن برای فرآیند بودوارد	892.36	787.49	735.24	714.95	715.96	732.74	968.33
	ضریب فعالیت کربن برای فرآیند سنتز معکوس	1085.38	877.54	783.00	738.85	723.34	726.89	904.61
	ضریب کلی فعالیت کربن	101.41	90.32	89.93	95.38	105.06	118.36	229.85
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	4.62	4.50	4.50	4.56	4.65	4.77	5.44
ناحیه سوم	ضریب فعالیت کربن برای فرآیند شکست متان	1.50E-04	2.03E-04	2.65E-04	3.36E-04	4.18E-04	5.11E-04	1.02E-03
	ضریب فعالیت کربن برای فرآیند بودوارد	418.75	334.51	295.60	278.82	275.95	283.55	431.72
	ضریب فعالیت کربن برای فرآیند سنتز معکوس	510.04	401.69	350.94	327.08	319.44	323.54	461.05
	ضریب کلی فعالیت کربن	32.04	27.27	27.44	30.65	36.87	46.86	203.38
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	3.47	3.31	3.31	3.42	3.61	3.85	5.32

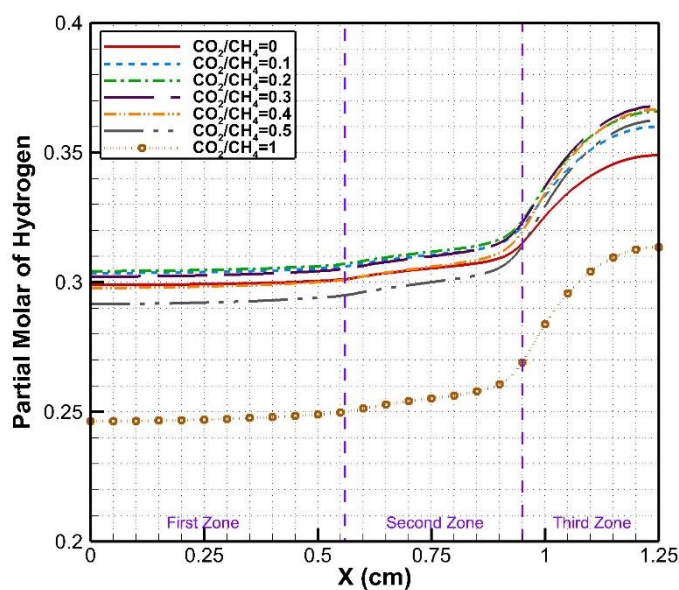
در ادامه نتایج به دست آمده از مقادیر مربوط به ضریب فعالیت کلی و همچنین لگاریتم طبیعی آن در شکل‌های (۶-۱۲۸) و (۶-۱۲۹) نشان داده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده برای نسبت‌های ۰ تا ۰/۵ به دلیل تغییرات متضاد ضریب فعالیت کربن واکنش شکست متان با دو واکنش دیگر دارای ضریب کلی دارای تغییرات کمی است، اما برای نسبت دی اکسید کربن به متان برابر با ۱، به دلیل هم جهت شدن ضریب ۳ واکنش افزایش می‌یابد. به این معنی که افزودن دی اکسید کربن در نسبت دی اکسید کربن به متان بین ۰ تا نیم تاثیری بر جلوگیری از نشست کربن ندارد، اما برای مقادیر بالاتر منجر به کاهش امکان نشست کربن می‌شود.



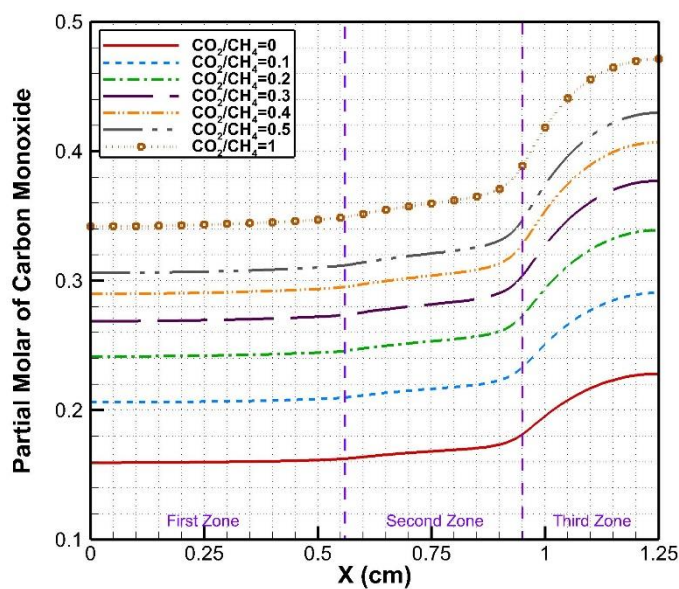
شکل (۱۰-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد



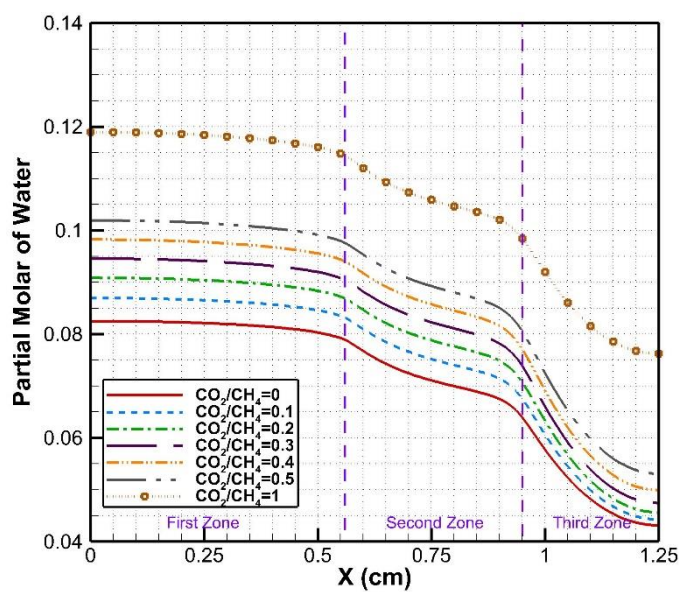
شکل (۱۰-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع غلظت متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



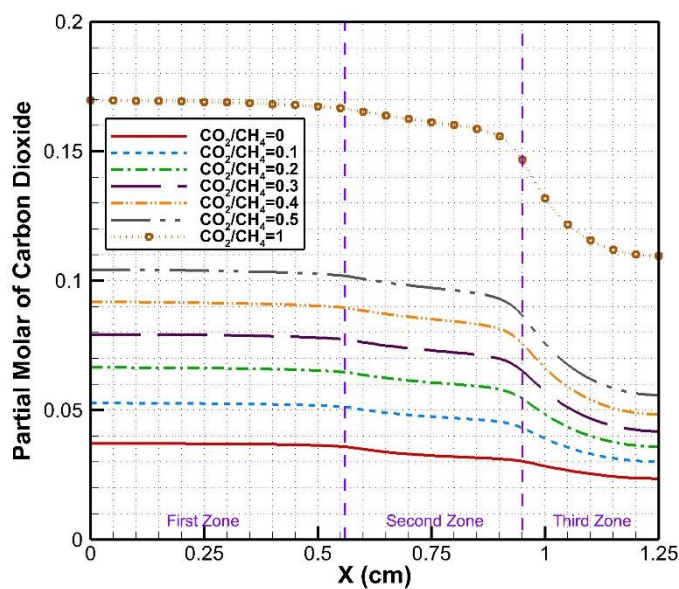
شکل (۶-۱۱۱) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



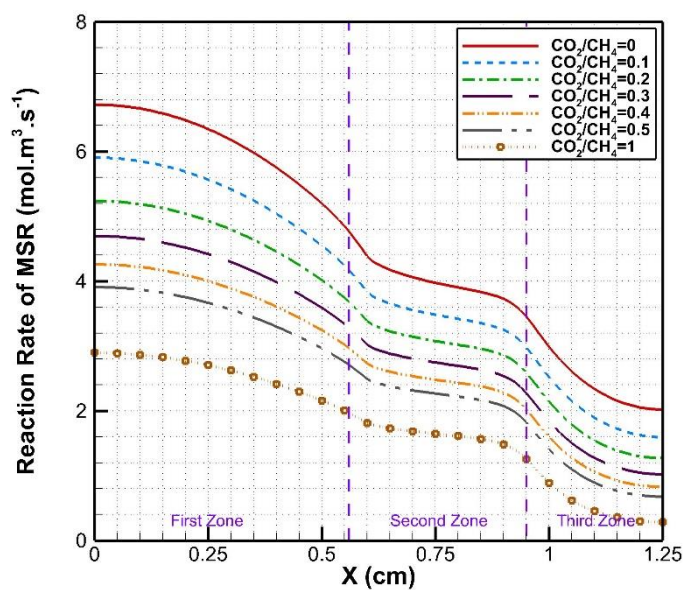
شکل (۶-۱۱۲) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع غلظت مونوکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



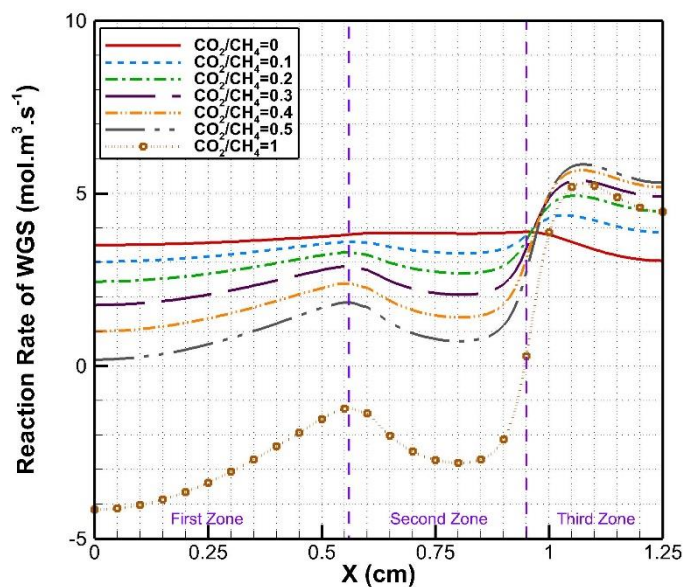
شکل (۱۱۳-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



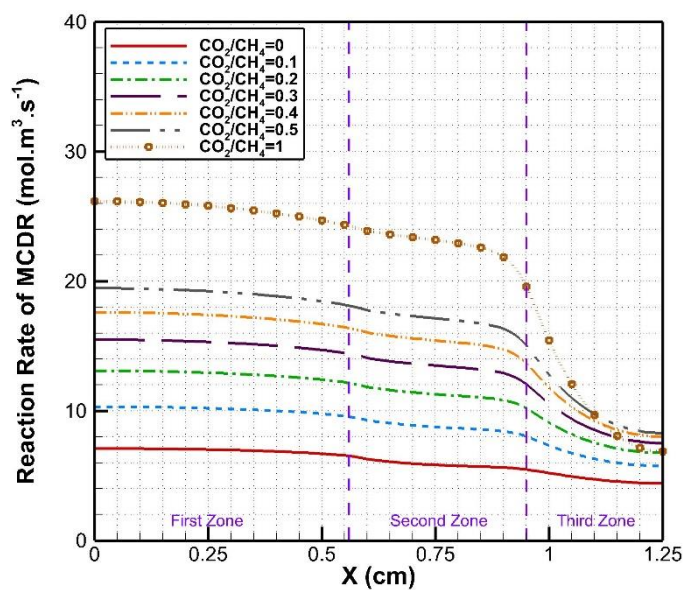
شکل (۱۱۴-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع غلظت دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



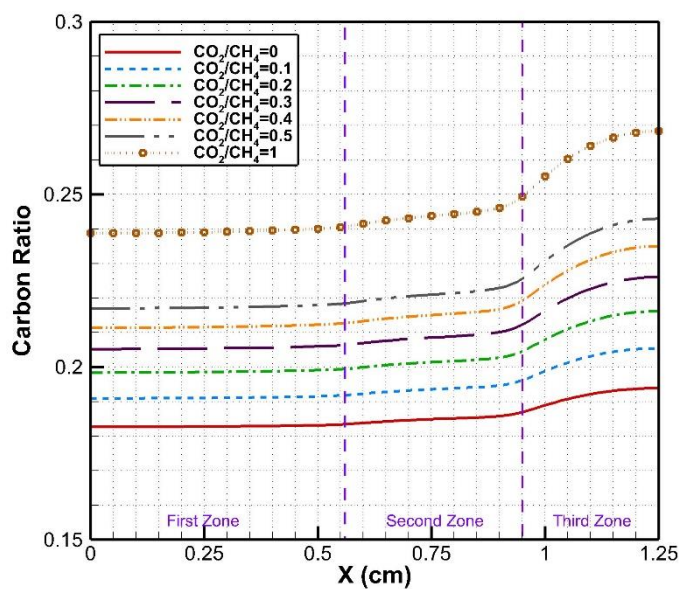
شکل (۱۱۵-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با بخار آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



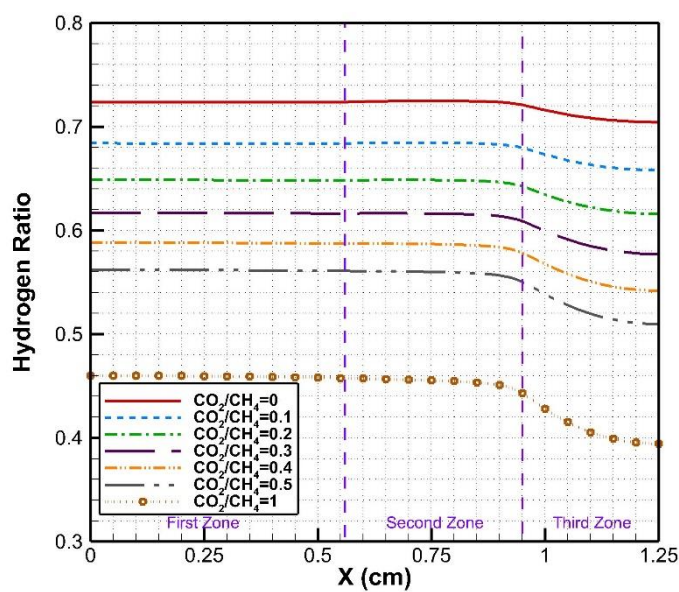
شکل (۱۱۶-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی نرخ فرایند انتقال آب-گاز در طول پیل سوختی اکسید جامد



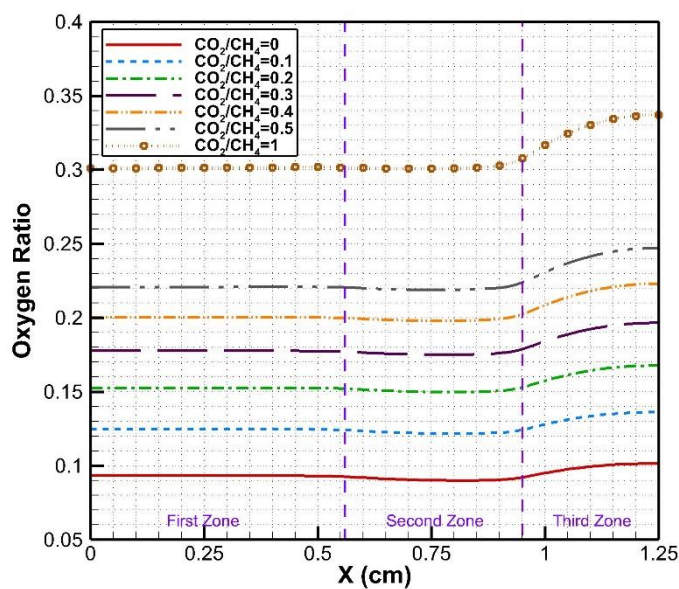
شکل (۱۱۷-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی نرخ فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



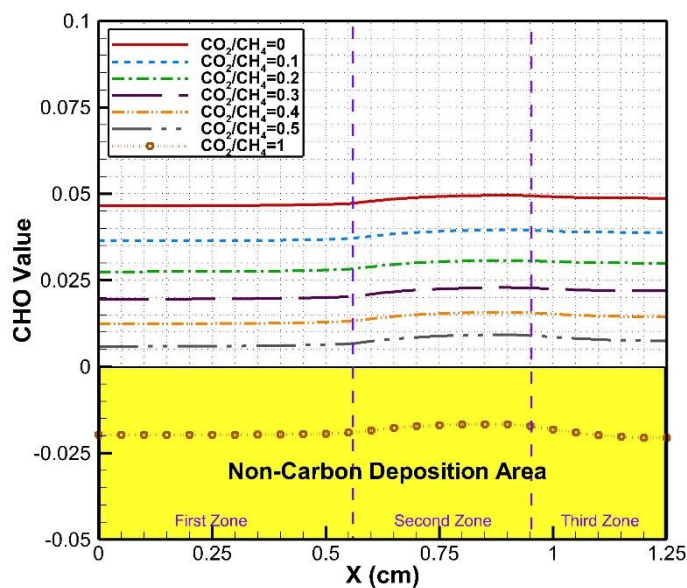
شکل (۱۱۸-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی نسبت کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



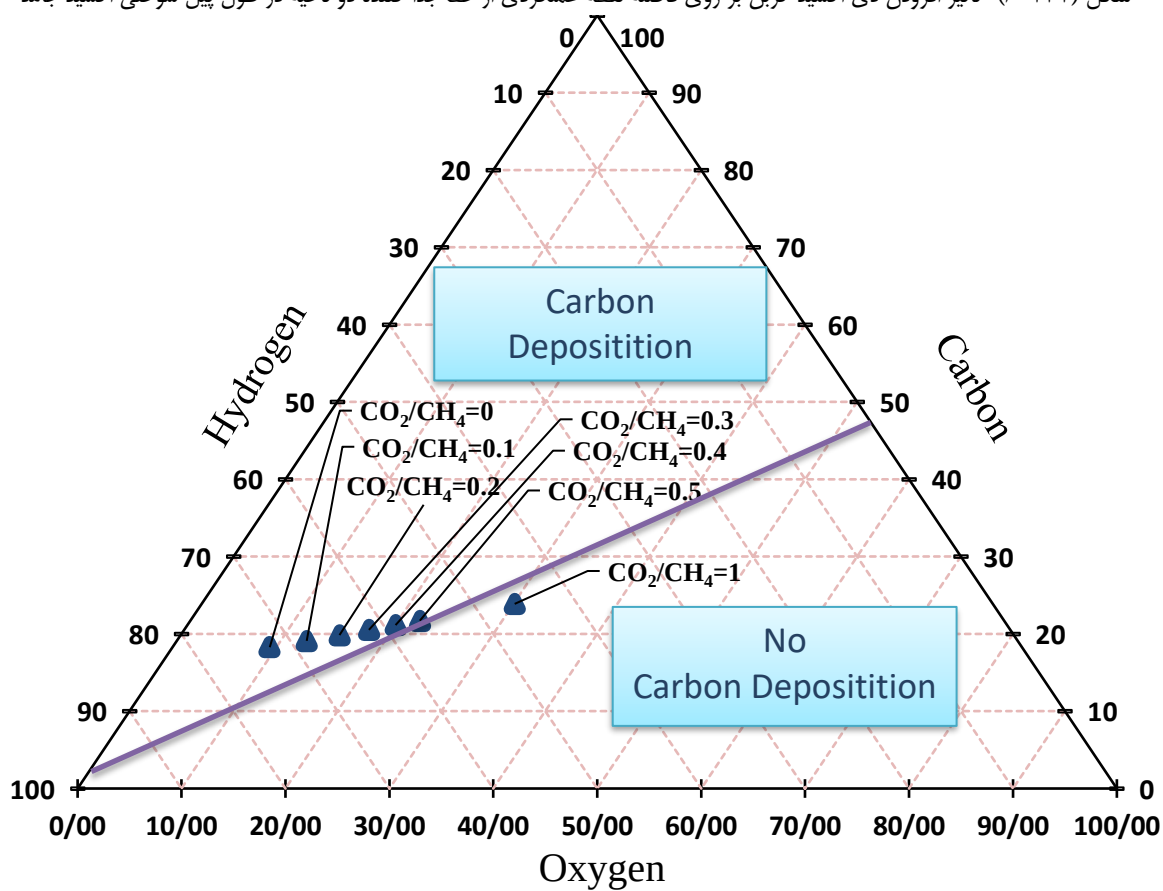
شکل (۱۱۹-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



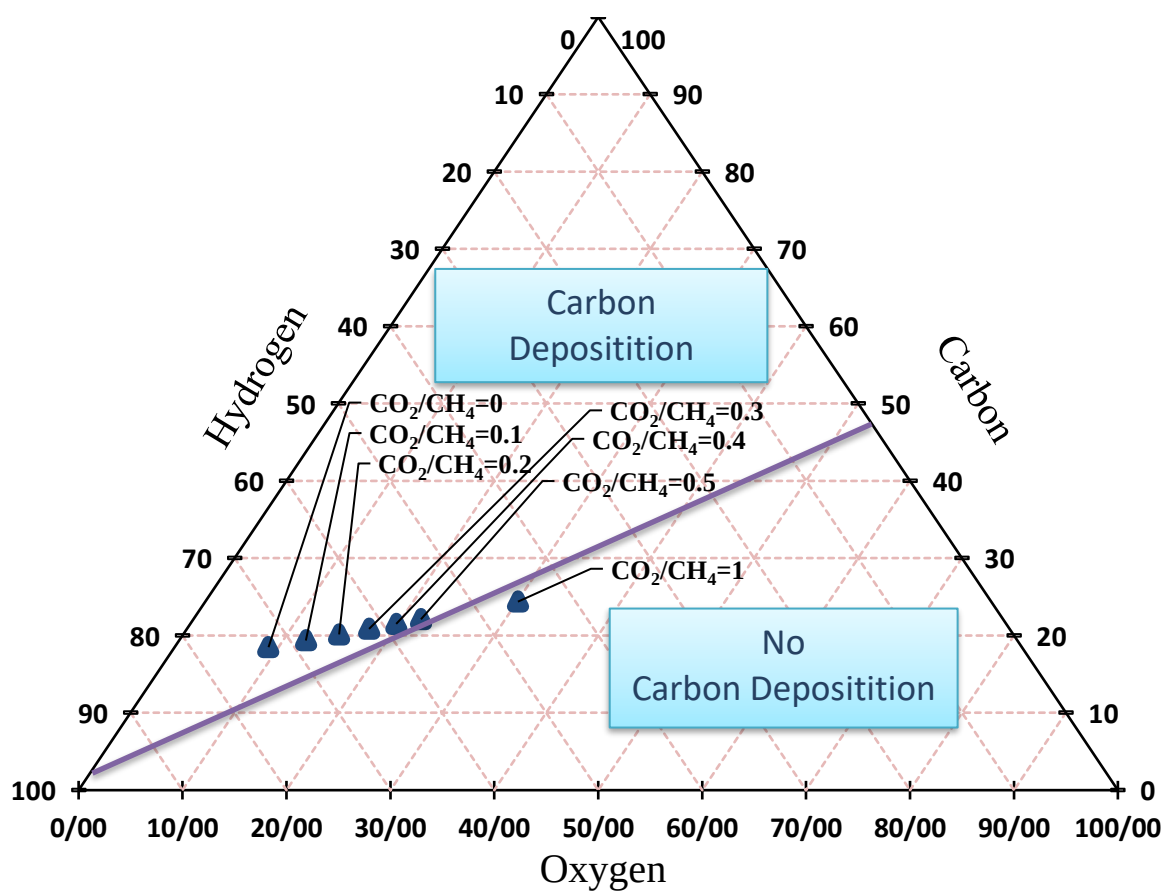
شکل (۱۲۰-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



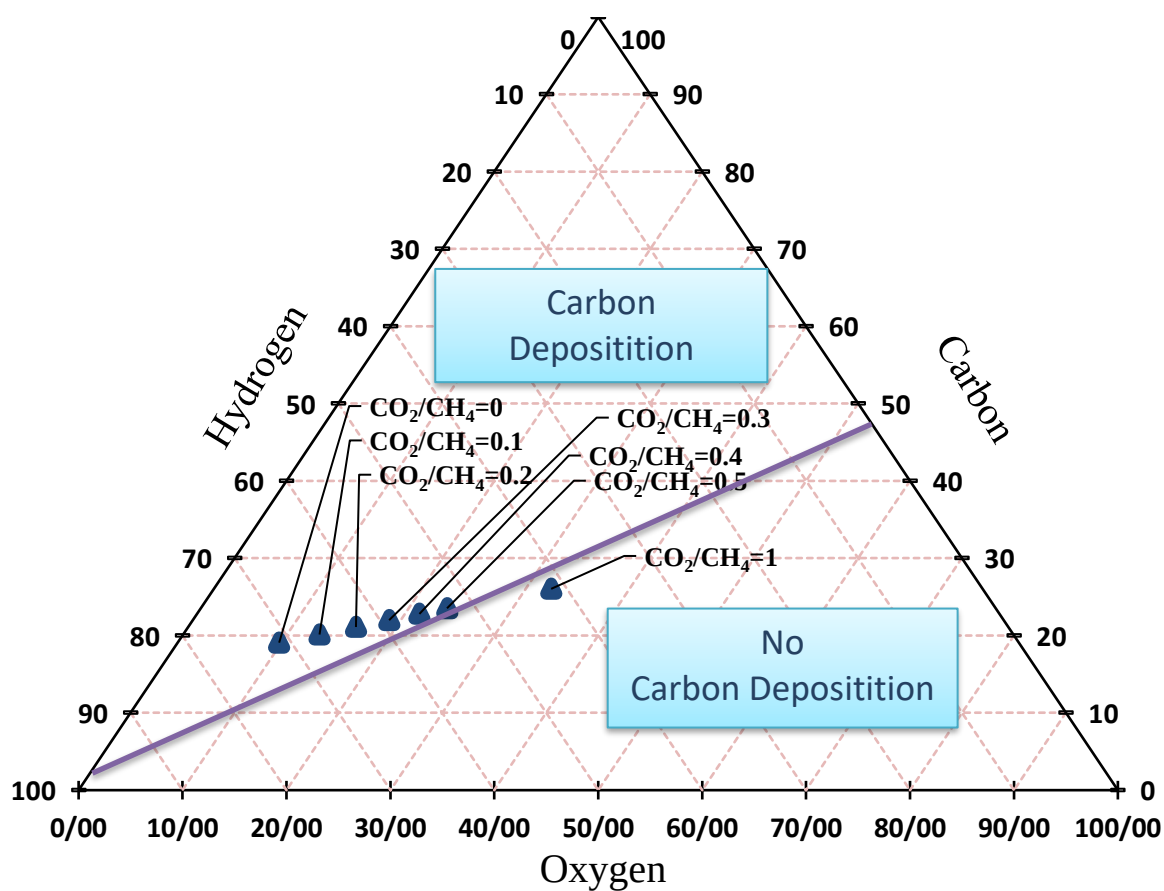
شکل (۱۲۱-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد



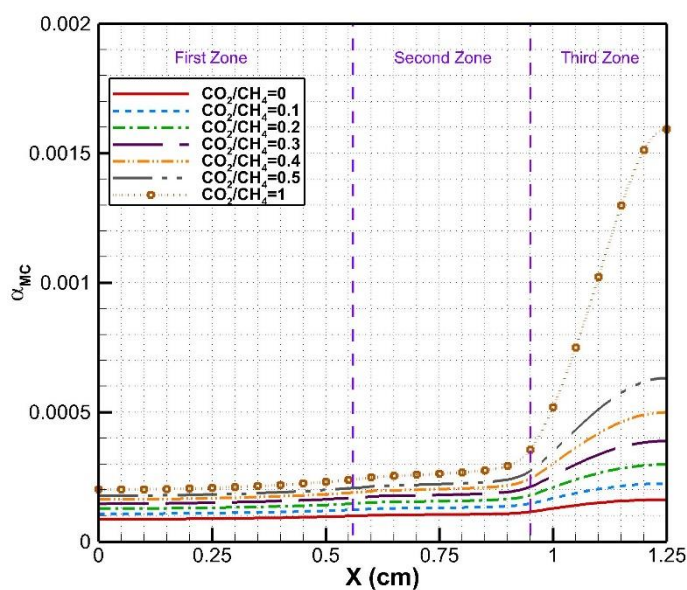
شکل (۱۲۲-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی



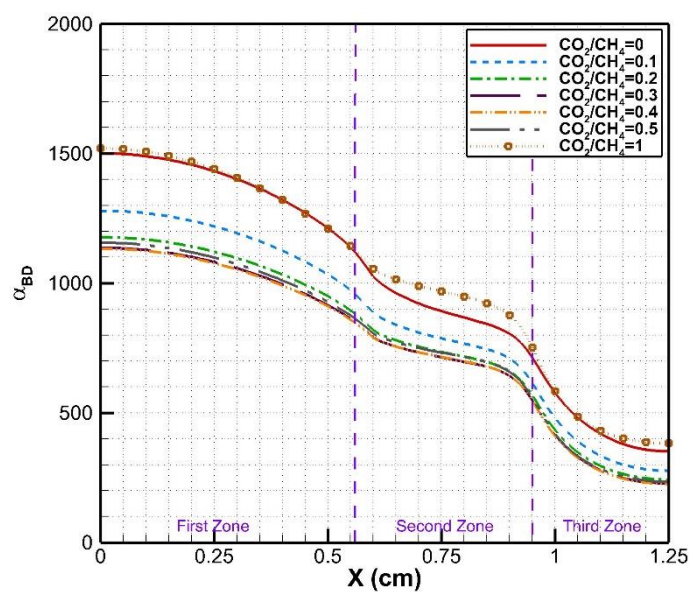
شکل (۱۲۳-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی



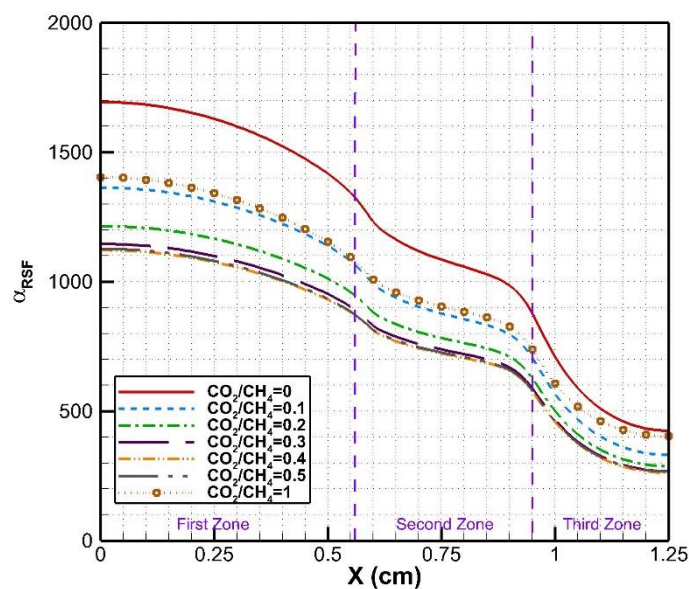
شکل (۱۲۴-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی



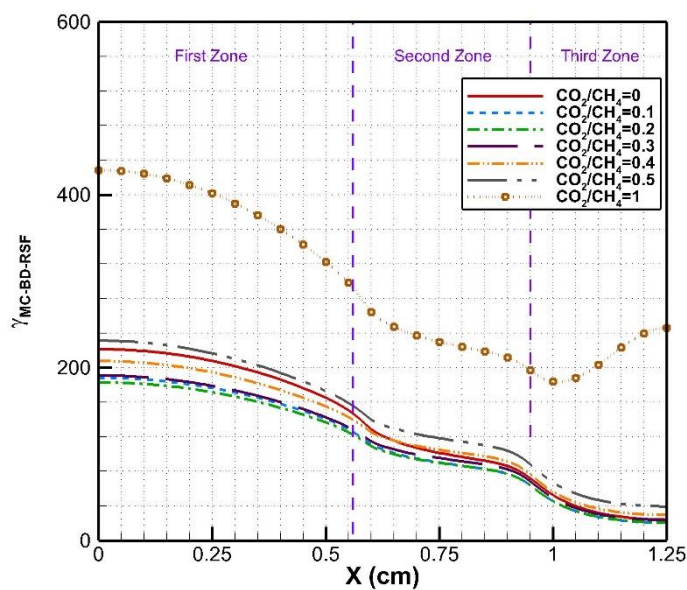
شکل (۱۲۵-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



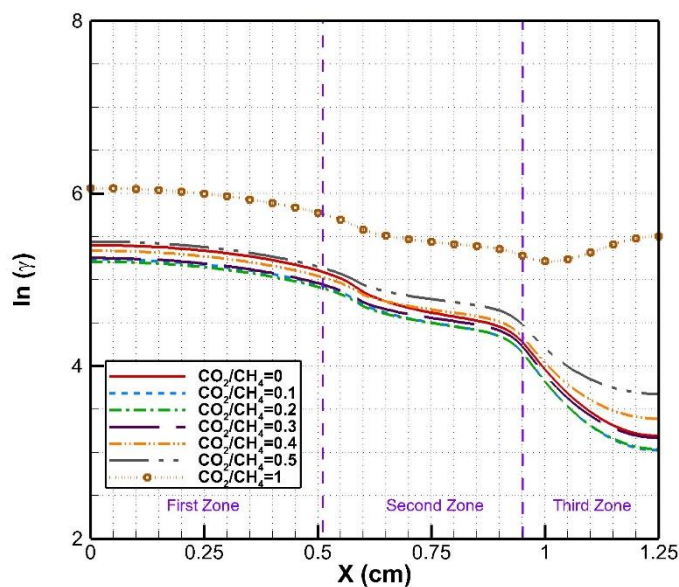
شکل (۱۲۶-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۱۲۷-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۱۲۸-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۱۲۹-۶) تاثیر افزودن دی اکسید کربن بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد

۹-۶- بررسی تاثیر افزودن هیدروژن

یکی از واکنش دهنده‌هایی که در بعضی از مطالعات برای حذف کربن رسوب کرده استفاده شده است، هیدروژن می‌باشد. با بالا بردن غلظت هیدروژن می‌توان واکنش شکست متان را به سمت تولید متان و مصرف کربن نشست کرده حرکت داد، به طوری که کربن نشست کرده با هیدروژن واکنش دهد و تولید متان کند. در این فرآیند کربن رسوب کرده بصورت گاز متان از روی سطح کاتالیست جدا می‌شود و از پیل سوختی خارج می‌شود. هیدروژن علاوه بر این در واکنش‌های الکتروشیمیایی شرکت می‌کند و حاصل آن تولید آب می‌باشد، آب به دلیل نبود واکنش دهنده گاز مونوکسید کربن در این حالت می‌تواند با کربن نشست کرده واکنش دهد و فرآیند عکس گاز سنتز را به سمت مصرف کربن رسوب کرده و تولید گاز سنتز حرکت دهد.

در همین راستا با هدف بررسی تاثیر هیدروژن ۴ مخلوط هیدروژن با نیتروژن که غلظت‌های هیدروژن در آنها به ترتیب ۴۰، ۶۰ و ۱۰۰ درصد می‌باشد، شبیه‌سازی شد و نتایج به دست آمده در شکل‌های (۶-۱۳۰) تا (۶-۱۴۳) و جداول (۶-۲۷) تا (۶-۲۹) ارائه شده است. با توجه به اینکه تنها گاز هیدروژن در واکنش الکتروشیمیایی شرکت می‌کند، گازهای موثر در بررسی شامل آب و هیدروژن می‌باشد، که با افزایش غلظت هیدروژن در ورودی سیستم همانطور که در شکل‌های (۶-۱۳۱) و (۶-۱۳۲) نشان داده شده است غلظت آن در پیل سوختی افزایش و غلظت آب کاهش می‌یابد.

جدول (۶-۲۸) غلظت واکنش دهنده‌ها در مرکز سه ناحیه برای غلظت‌های هیدروژن مختلف

	غلظت هیدروژن	40 %	60 %	80 %	100 %
ناحیه اول	آب	0.307	0.291	0.268	0.219
	هیدروژن	0.099	0.310	0.529	0.781
ناحیه دوم	آب	0.294	0.280	0.260	0.214
	هیدروژن	0.105	0.316	0.535	0.786
ناحیه سوم	آب	0.307	0.291	0.268	0.219
	هیدروژن	0.099	0.310	0.529	0.781

در بررسی نشست کربن نیز با استفاده از دیاگرام سه تایی نسبت کربن با توجه به نبود هیچ واکنش دهنده دارای کربنی صفر می‌باشد و نسبت هیدروژن با افزایش غلظت آن در ورودی افزایش و نسبت اکسیژن کاهش می‌یابد. نتایج بدست آمده در دیاگرام سه تایی شکل‌های (۶-۱۳۶) تا (۶-۱۳۸) نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده با کاهش غلظت هیدروژن به دلیل غلظت بالاتر اکسیژن ناشی از افزایش نسبت چگالی جریان به سوخت هیدروژن ورودی، امکان نشست کربن کمتر و قابلیت حذف کربن رسوب کرده افزایش می‌یابد.

جدول (۶-۲۹) نسبت کربن، هیدروژن و اکسیژن در مرکز سه ناحیه برای غلظت‌های هیدروژن مختلف

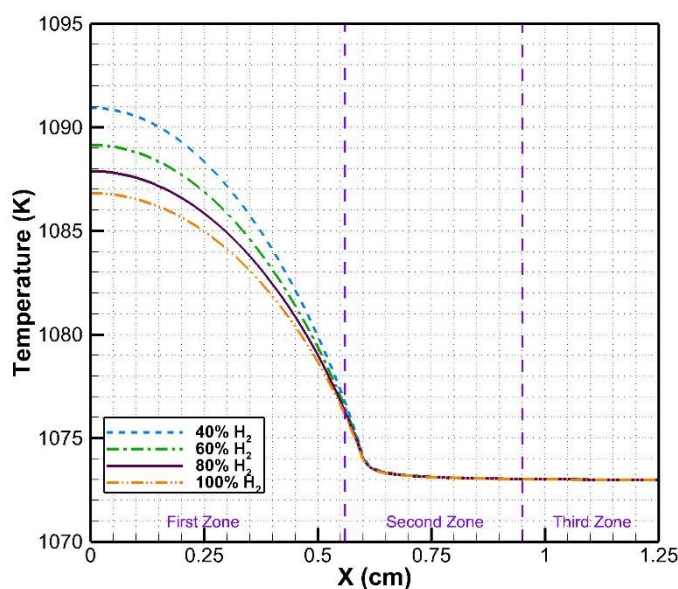
	غلظت هیدروژن	40 %	60 %	80 %	100 %
ناحیه ۱	نسبت کربن	0.000	0.000	0.000	0.000
	نسبت هیدروژن	0.725	0.805	0.856	0.901
	نسبت اکسیژن	0.275	0.195	0.144	0.099
ناحیه ۲	نسبت کربن	0.000	0.000	0.000	0.000
	نسبت هیدروژن	0.731	0.810	0.860	0.904
	نسبت اکسیژن	0.269	0.190	0.140	0.096
ناحیه ۳	نسبت کربن	0.000	0.000	0.000	0.000
	نسبت هیدروژن	0.726	0.806	0.857	0.902
	نسبت اکسیژن	0.274	0.194	0.143	0.098

در روش فعالیت کربن همانطور که در شکل‌های (۶-۱۳۹) تا (۶-۱۴۳) نشان داده شده است، با افزایش غلظت هیدروژن ضریب فعالیت

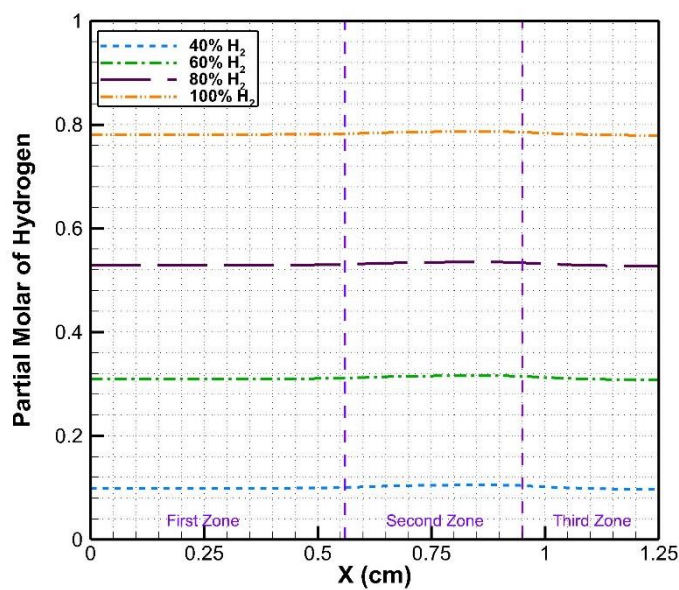
شکست متان افزایش و ضریب فعالیت دو واکنش دیگر کاهش می‌یابد. میزان ضریب کلی و لگاریتم طبیعی آن نیز با افزایش غلظت هیدروژن کاهش می‌یابد و در نتیجه در این روش نیز نشان داده شد، با کاهش غلظت، امکان حذف رسوب کربن افزایش می‌یابد.

جدول (۳۰-۶) ضرایب فعالیت کربن در مرکز سه ناحیه برای برای غلظت‌های هیدروژن مختلف

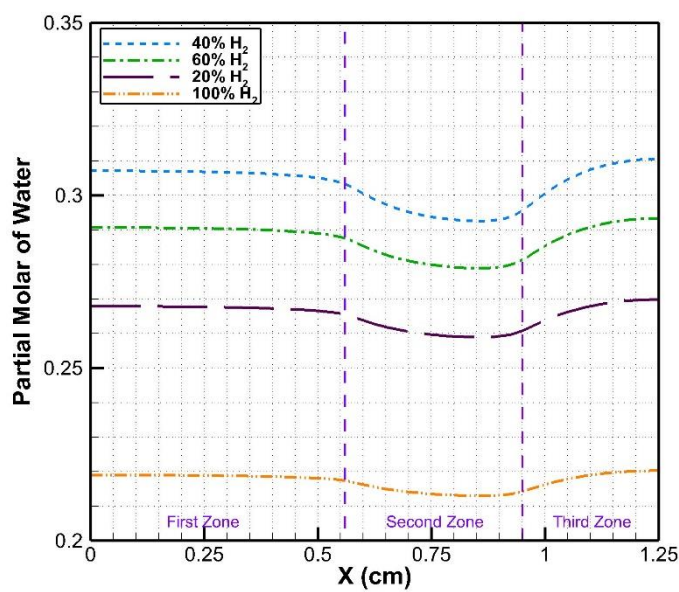
	غلظت هیدروژن	40 %	60 %	80 %	100 %
ناحیه اول	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	7.36E+02	7.01E+03	1.92E+04	3.57E+04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	3.75E+11	7.23E+10	3.20E+10	1.58E+10
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	4.46E+11	7.20E+10	3.03E+10	1.41E+10
	ضریب کلی فعالیت کربن	1.23E+26	3.65E+25	1.86E+25	7.96E+24
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	6.01E+01	5.89E+01	5.82E+01	5.73E+01
ناحیه دوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	9.74E+02	8.40E+03	2.24E+04	4.07E+04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	2.73E+11	5.43E+10	2.46E+10	1.24E+10
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	3.10E+11	5.37E+10	2.33E+10	1.11E+10
	ضریب کلی فعالیت کربن	8.23E+25	2.45E+25	1.28E+25	5.59E+24
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	5.97E+01	5.85E+01	5.78E+01	5.70E+01
ناحیه سوم	ضریب فعالیت کربن برای فرایند شکست متان	1.15E+03	1.03E+04	2.62E+04	4.49E+04
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند بودوارد	3.55E+11	5.61E+10	2.40E+10	1.15E+10
	ضریب فعالیت کربن برای فرایند سنتز معکوس	3.72E+11	5.58E+10	2.37E+10	1.12E+10
	ضریب کلی فعالیت کربن	1.52E+26	3.21E+25	1.49E+25	5.76E+24
	لگاریتم طبیعی ضریب کلی فعالیت کربن	6.03E+01	5.87E+01	5.80E+01	5.70E+01



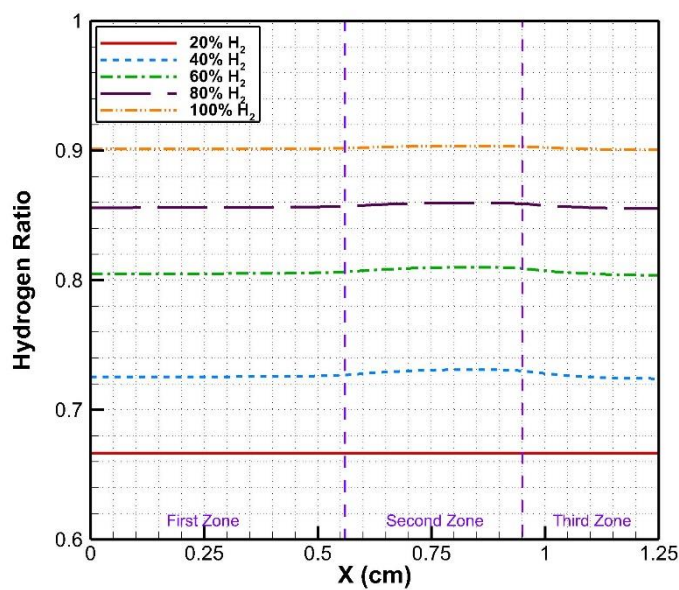
شکل (۳۰-۶) تاثیر هیدروژن بر روی توزیع دما در طول پیل سوختی اکسید جامد



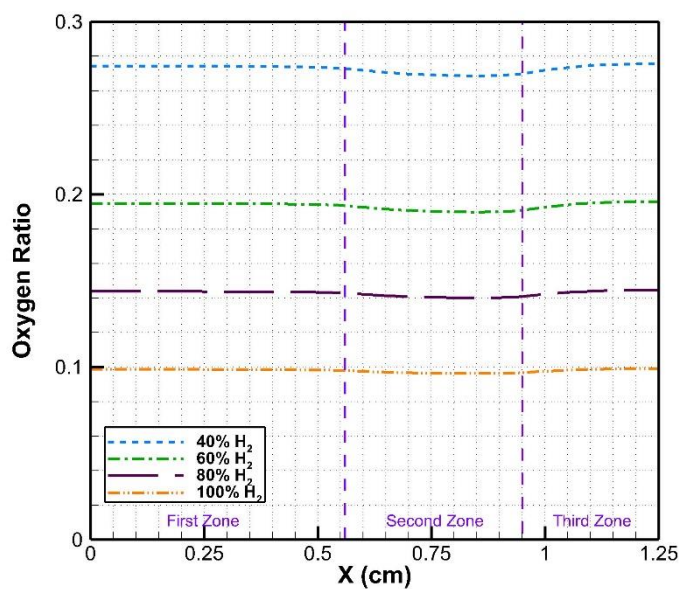
شکل (۱۳۱-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع غلظت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



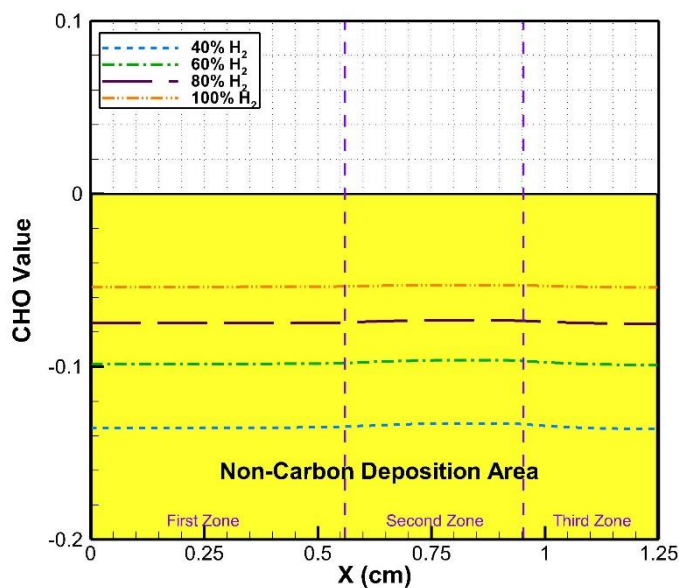
شکل (۱۳۲-۶) تاثیر هیدروژن بر روی توزیع غلظت آب در طول پیل سوختی اکسید جامد



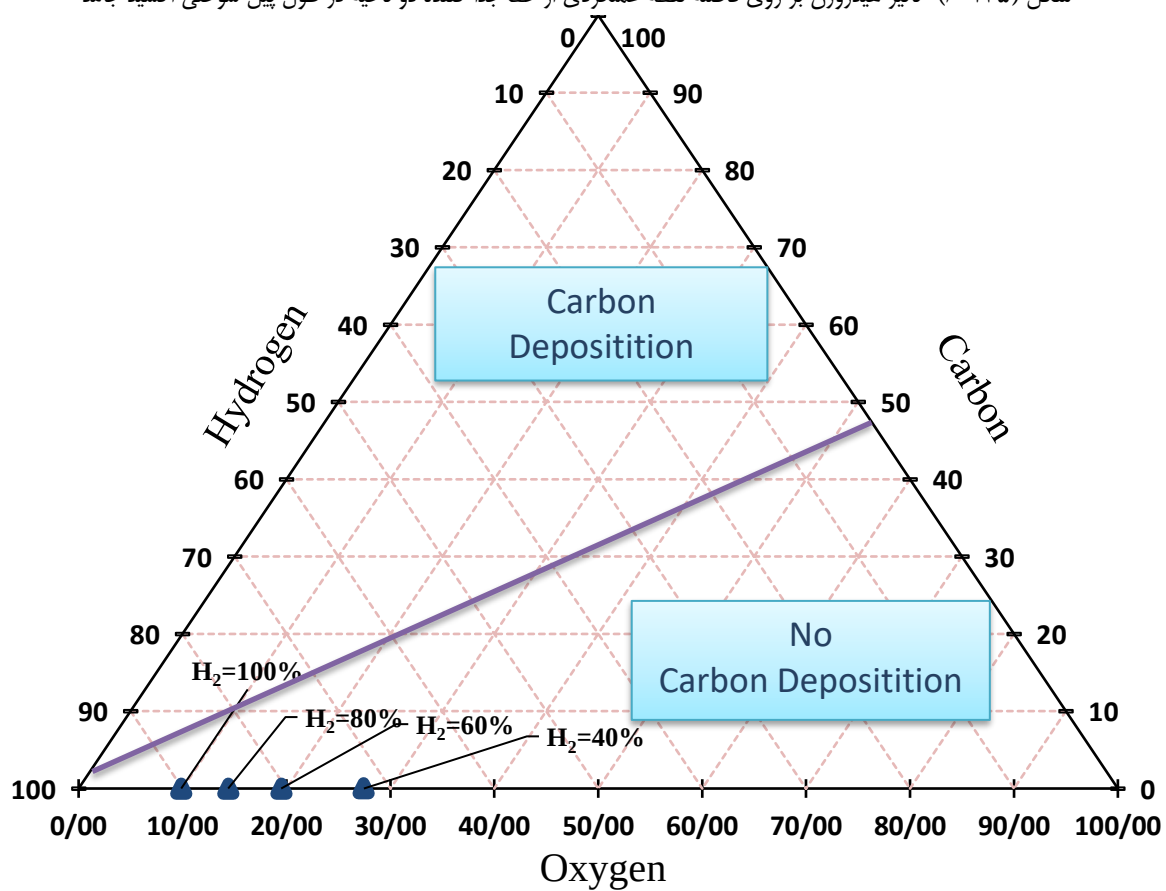
شکل (۱۳۳-۶) تاثیر افزودن بخار آب بر روی توزیع نسبت هیدروژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



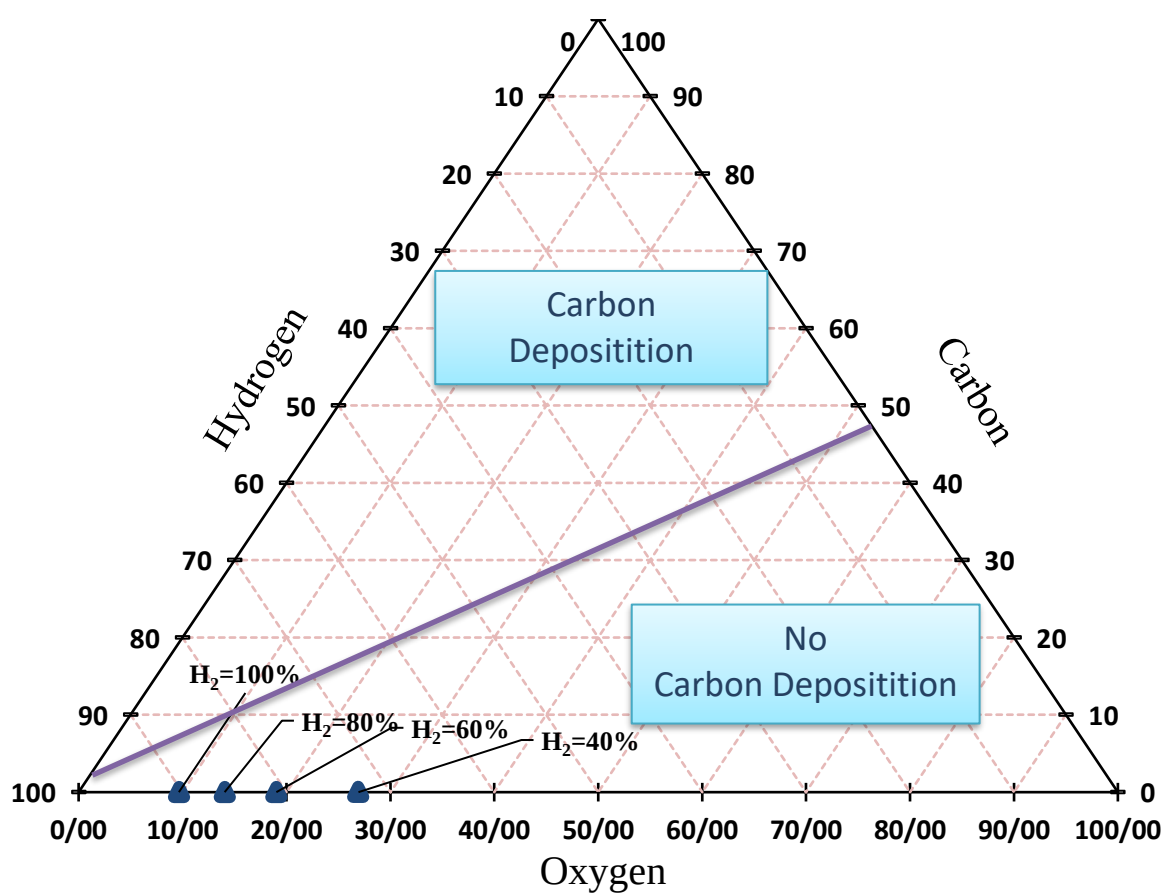
شکل (۱۳۴-۶) تاثیر هیدروژن بر روی نسبت اکسیژن در طول پیل سوختی اکسید جامد



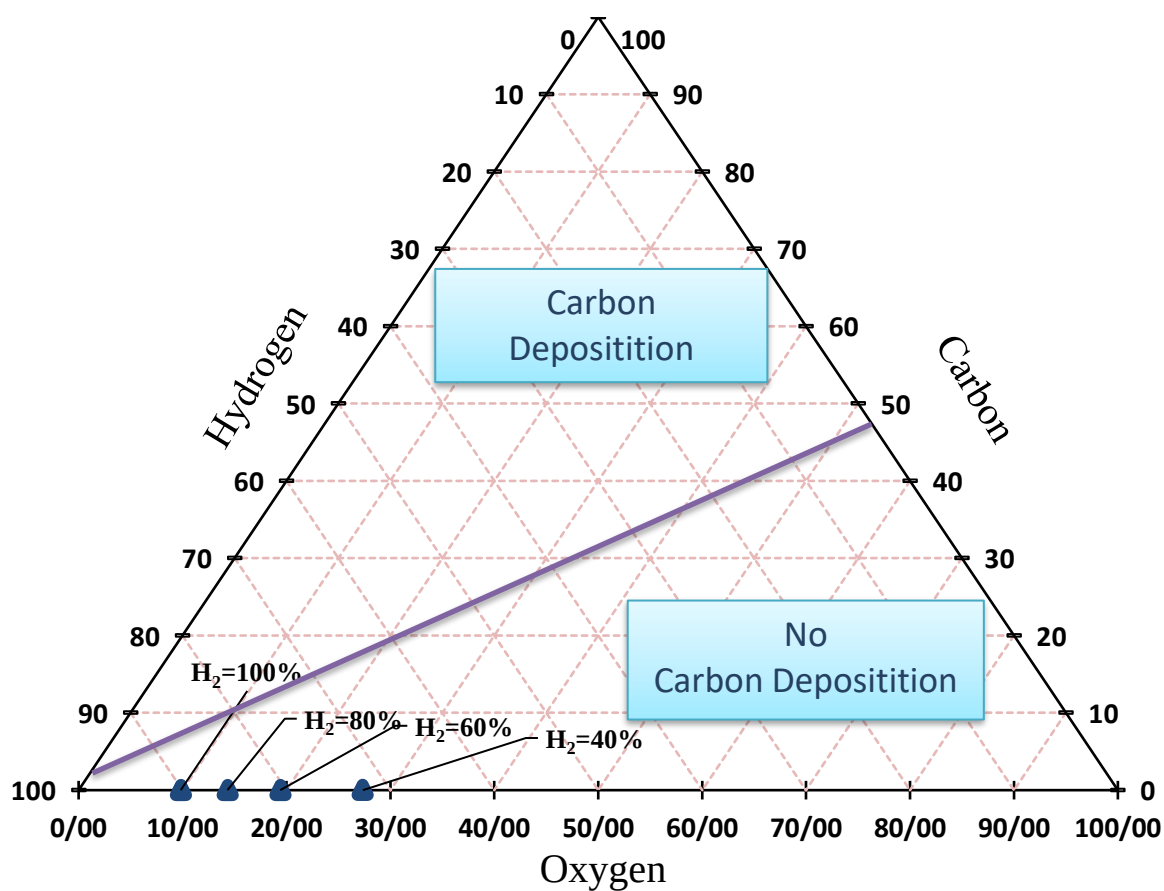
شکل (۱۳۵-۶) تاثیر هیدروژن بر روی فاصله نقطه عملکردی از خط جدا کننده دو ناحیه در طول پیل سوختی اکسید جامد



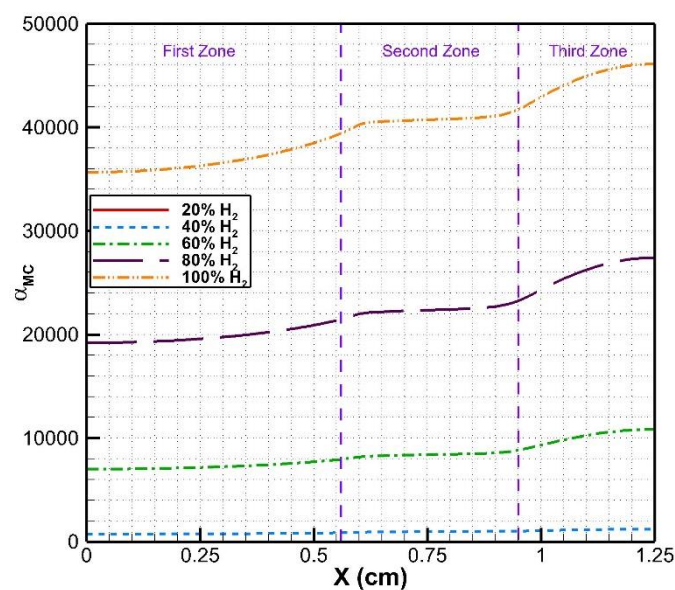
شکل (۱۳۶-۶) تاثیر افزودن هیدروژن بر نشست کربن برای ناحیه اول در دیاگرام سه تایی



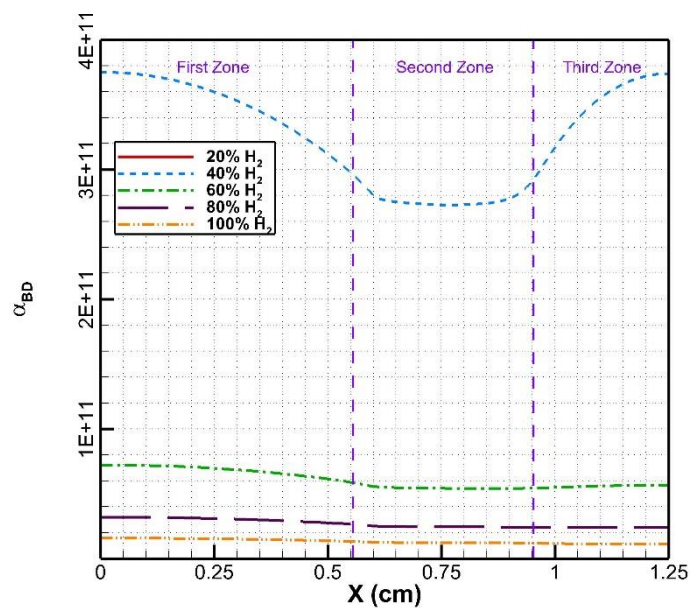
شکل (۱۳۷-۶) تاثیر افزودن هیدروژن بر نشست کربن برای ناحیه دوم در دیاگرام سه تایی



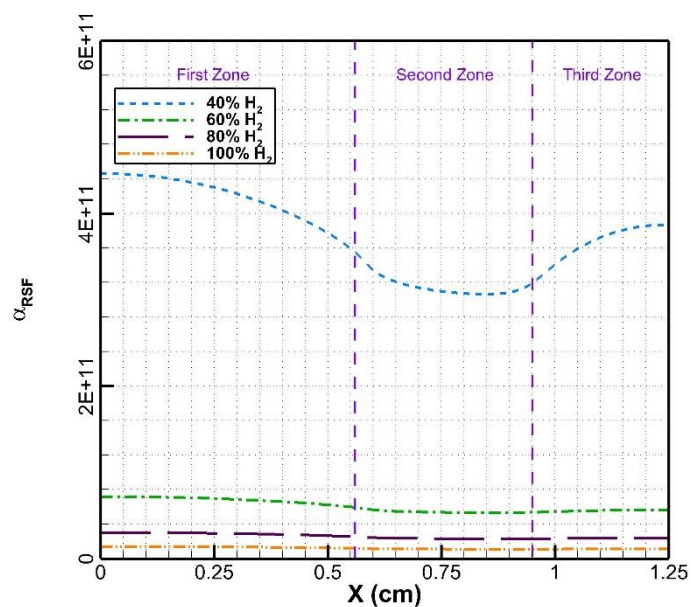
شکل (۱۳۸-۶) تاثیر افزودن هیدروژن بر نشست کربن برای ناحیه سوم در دیاگرام سه تایی



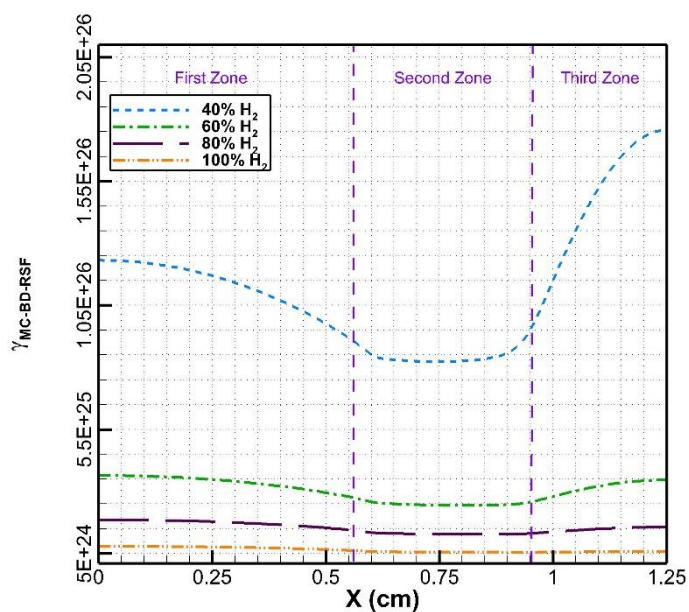
شکل (۱۳۹-۶) تاثیر هیدروژن بر روی اکتیویته کربن در فرایند شکست متان در طول پیل سوختی اکسید جامد



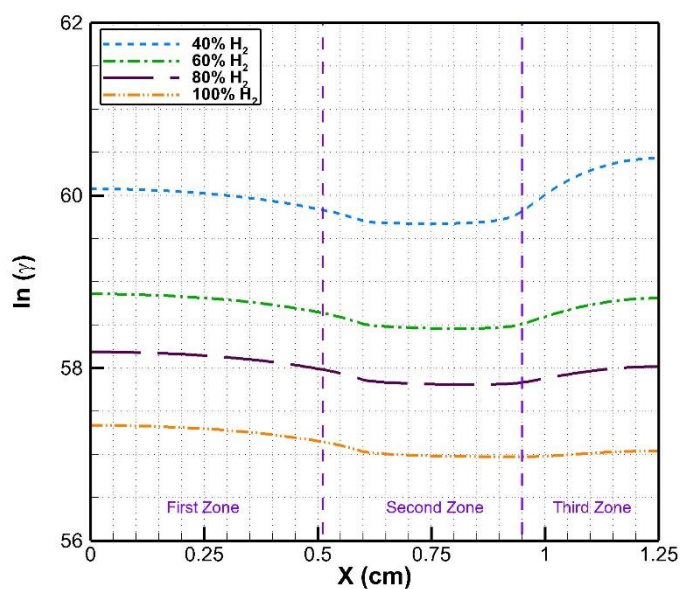
شکل (۱۴۰-۶) تاثیر هیدروژن بر روی اکتیویته کربن در فرایند بودوارد در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۱۴۱-۶) تاثیر هیدروژن بر روی اکتیویته کربن در فرایند عکس تولید گاز سنتز در طول پیل سوختی اکسید جامد



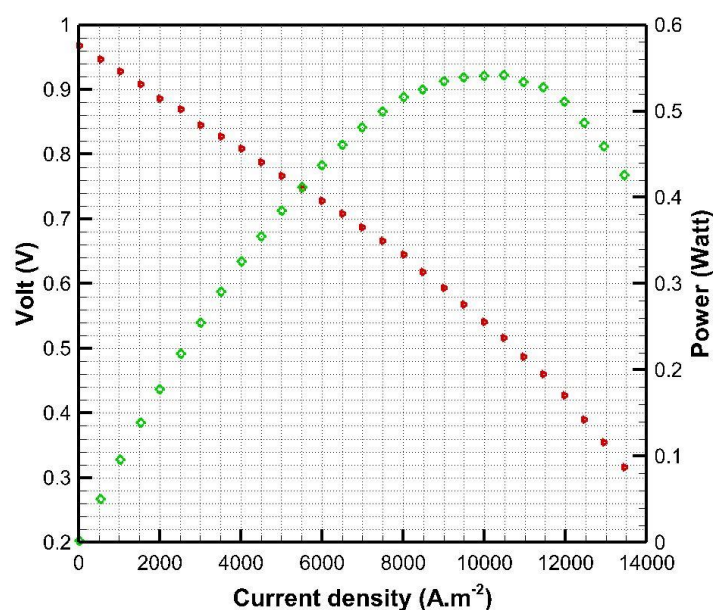
شکل (۱۴۲-۶) تاثیر هیدروژن بر روی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۱۴۳-۶) تاثیر هیدروژن بر روی لگاریتم طبیعی اکتیویته کلی کربن در طول پیل سوختی اکسید جامد

۱۰-۶- نتایج تجربی

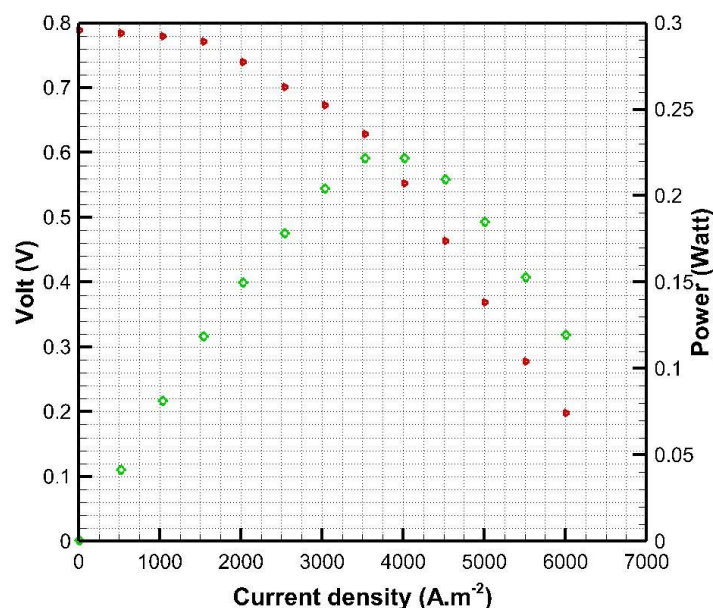
در این مطالعه سعی شده است، از مطالعات تجربی جهت اعتبار سنجی روش عددی برای بررسی روش‌های جلوگیری و یا حذف نشست کربن استفاده شود. در این راستا از آزمون‌های منحنی جریان ولتاژ، تصویربرداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۱ و نقشه عنصری^۲ برای انجام مطالعات تجربی استفاده شده است. در آزمون منحنی جریان ولتاژ پیل سوختی با توجه به آنچه که در آماده سازی سل اشاره شد، مهیا و در کوره جهت انجام تست قرار داده می‌شود. سپس با قراردادن پیل سوختی در چگالی جریان‌های مختلف، ولتاژ مربوط به هر جریان مشخص می‌شود و در نهایت منحنی جریان ولتاژ به دست می‌آید. این منحنی که با هدف صحت‌گذاری مدل عددی بدست آمده است برای حالتی که از متان خالص به عنوان سوخت مصرفی استفاده شده است و همچنین برای ترکیب متان و هوا به دست آمده و در شکل‌های (۶-۱۴۴) و (۶-۱۴۵) نشان داده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده مشاهده می‌شود، که منحنی ولتاژ جریان در حالتی که به همراه متان هوا اضافه شود افت قابل توجهی دارد، به طوری که ماکسیمم توان تولیدی با سوخت متان خالص برابر با ۰/۵۴ وات می‌باشد، در حالی که این میزان برای حالتی که هوا به عنوان رفورمر به متان افزوده می‌شود، برابر با ۰/۲۲ می‌باشد. این موضوع می‌تواند ناشی از افت اکتیویته کاتالیست نیکل باشد، چرا که به دلیل افزوده شدن اکسیژن کاتالیست می‌تواند در چرخه اکسایش احیا قرار گیرد و عملکرد آن دچار اختلال شود.



شکل (۶-۱۴۴) منحنی جریان ولتاژ برای متان خالص

^۱ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

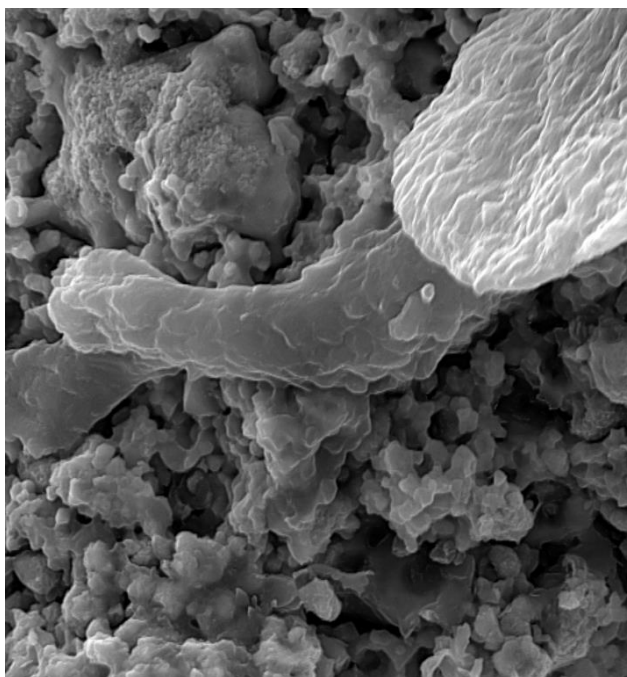
^۲ Elemental Map



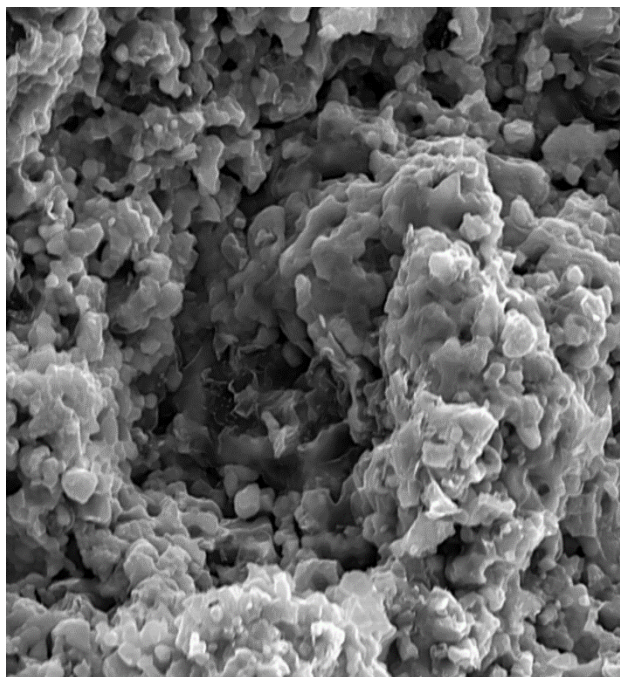
شکل (۱۴۵-۶) منحنی جریان ولتاژ برای متان به همراه هوا

در بخش دوم مطالعات تجربی همانطور که اشاره شده است از تصویربرداری الکترونی روبشی استفاده شده است. به همین منظور از پیل سوختی که تحت آزمایش با سوخت متان بوده است، تصویربرداری الکترونی روبشی صورت گرفته است و نتایج به دست آمده در شکل های (۱۴۶-۶) تا (۱۵۱-۶) نشان داده شده است.

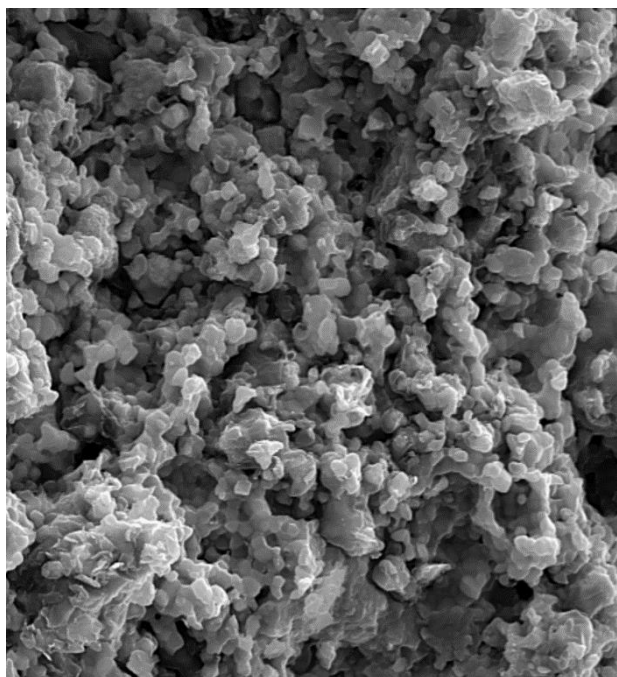
شکلهای (۱۴۶-۶) تا (۱۴۸-۶) تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی و شکلهای (۱۴۹-۶) تا (۱۵۱-۶) نتایج حاصل از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به سه ناحیه تعریف شده در پیل سوختی را نشان می دهد. با توجه به نتایج ارائه شده در هر سه ناحیه نشست کربن مشاهده می شود. بر اساس آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس صورت گرفته برای مرکز هر ۳ ناحیه مقادیر کربن رسوب کرده برابر با ۴۵/۷، ۴۴/۴ و ۸ درصد می باشد. علاوه بر این آزمایشها، نقشه عنصری از نشست کربن در ناحیه ۱ نیز تهیه و در شکلهای (۱۵۲-۶) تا (۱۵۷-۶) نشان داده شده است. این نقشه عنصری که شامل نیکل، کربن، YSZ و همپوشانی آنها می باشد، نشان می دهد، که کربن رسوب کرده کاملاً بر روی سطح نیکل نشسته است و تمرکز کاتالیست نیکل منجر به تمرکز کربن رسوب کرده می شود. در این مطالعه تجربی علاوه بر نتایج حاصل از پیل سوختی که با سوخت متان خالص مورد آزمایش قرار گرفته است، از نتایج مطالعه دکتر فرنک و همکاران نیز استفاده شده است. در این مطالعه تاثیر استفاده از هوا به عنوان رفورمر بصورت تجربی مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج حاصل از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس در سطح آند و همچنین در داخل آند در شکلهای (۱۵۸-۶) و (۱۵۹-۶) نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده، پیل سوختی بعد از ۱۲۰ ساعت کارکرد مداوم بر روی سطح در حدود ۵/۷۳ درصد دچار نشست کربن شده است و در داخل آند کربنی مشاهده نشده است. این مقادیر با توجه به ساعات کارکرد آن میزان کمی می باشد. از طرف دیگر نکته مهم در نتایج ارائه شده میزان اکسیژن می باشد، که نشان دهنده اکسید نیکل می باشد. مقادیر مربوط به اکسیژن در سطح آند و در داخل آن به ترتیب ۸/۱۹ و ۳/۵۴ درصد می باشد، که نشان می دهد، سطح آند بیشتر در معرض اکسیژن می باشد و به دلیل نرخ بالای واکنش اکسیداسیون کامل و جزئی مقدار کمتری اکسیژن برای نفوذ به داخل آند باقی می ماند. از طرف دیگر مقادیر ارائه شده برای اکسیژن، تایید کننده دلیل ارائه شده برای کاهش ماکزیمم توان تولیدی در این حالت می باشد.



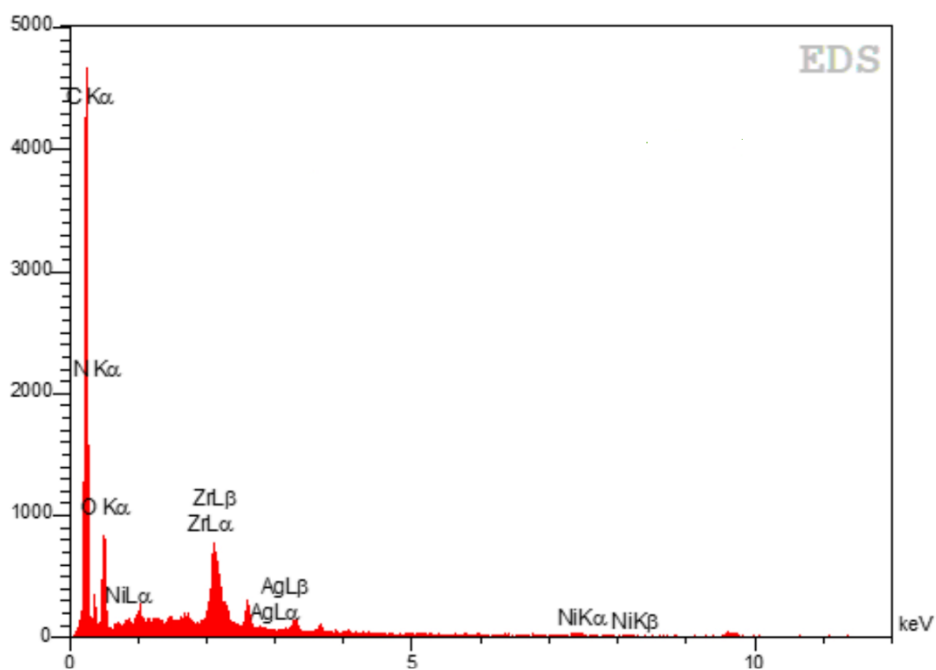
شکل (۱۴۶-۶) تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در مرکز ناحیه اول برای پیل سوختی با سوخت متان



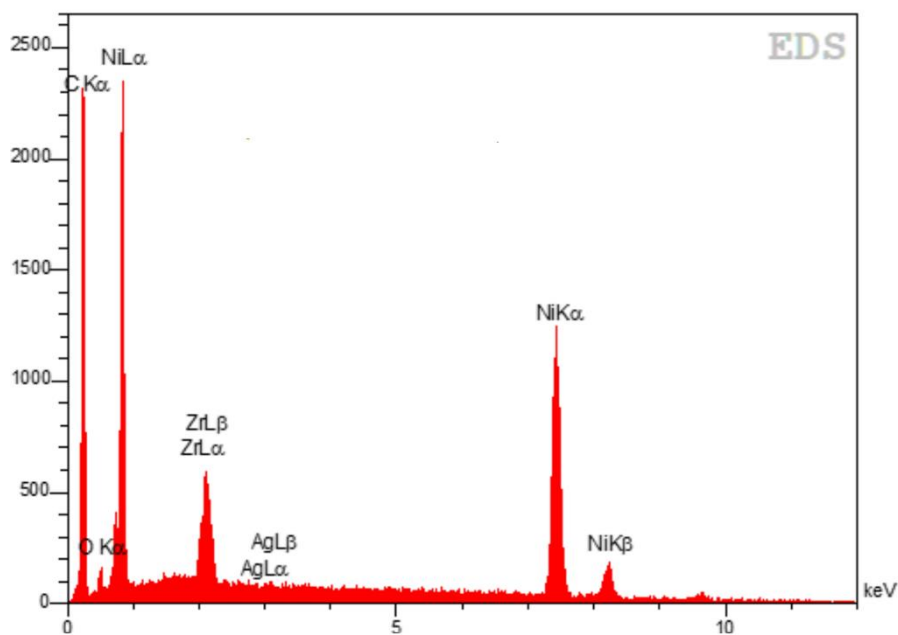
شکل (۱۴۷-۶) تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در مرکز ناحیه دوم برای پیل سوختی با سوخت متان



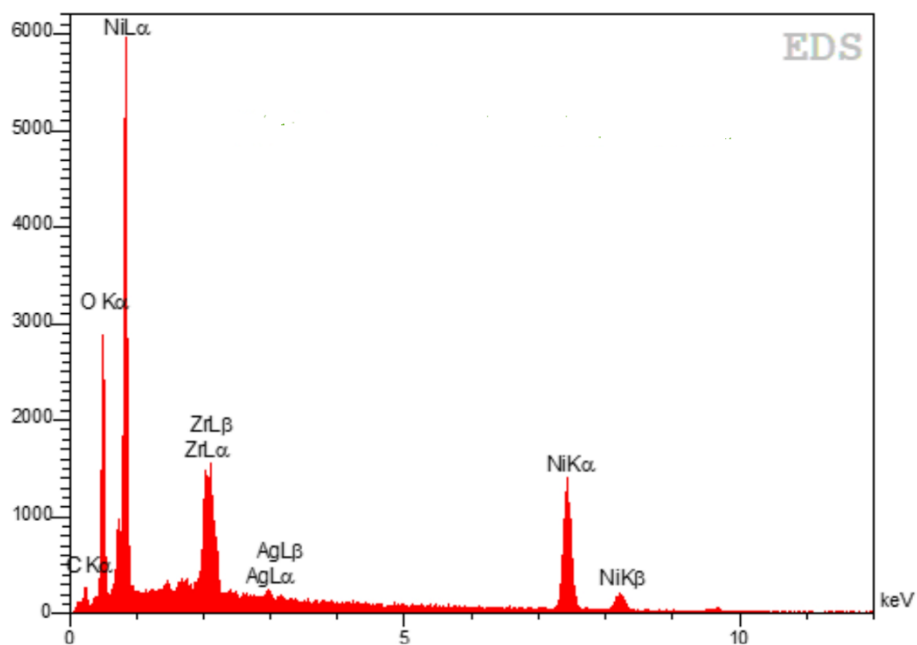
شکل (۱۴۸-۶) تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در مرکز ناحیه سوم برای پیل سوختی با سوخت متان



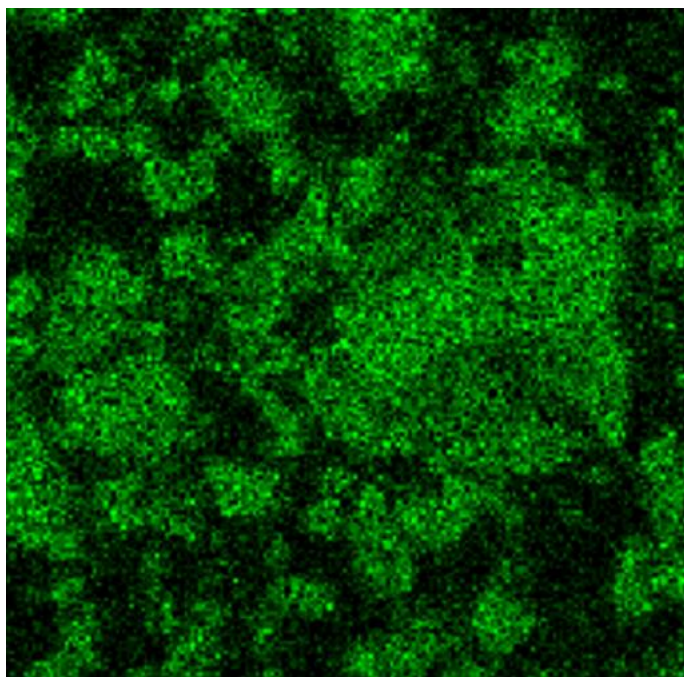
شکل (۱۴۹-۶) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از ناحیه اول برای پیل سوختی با سوخت متان



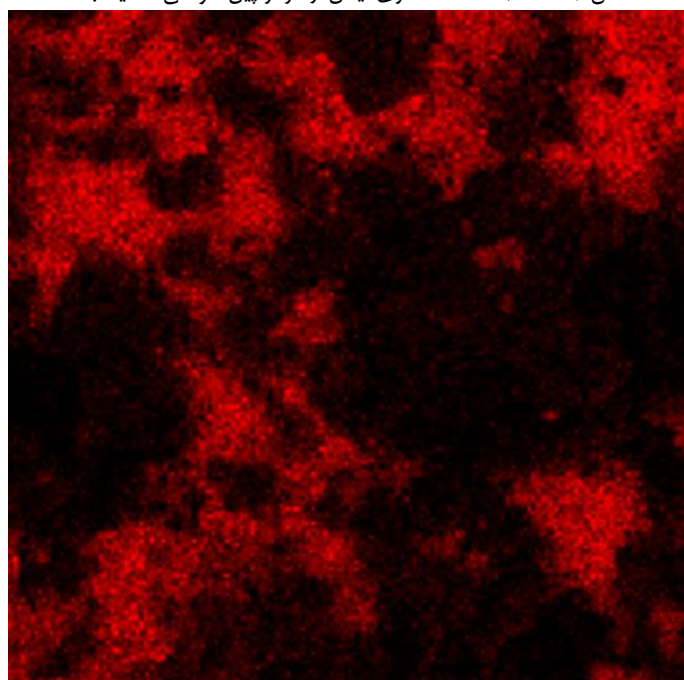
شکل (۱۵۰-۶) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از ناحیه دوم برای پیل سوختی با سوخت متان



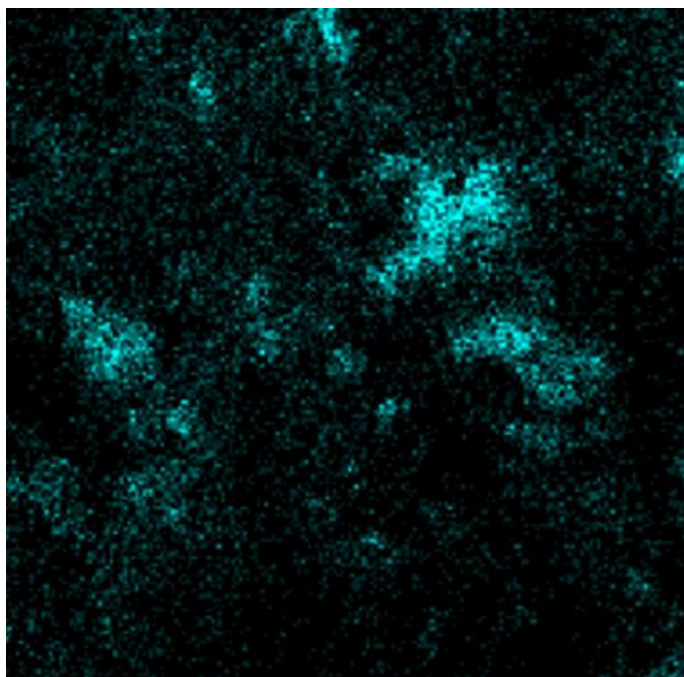
شکل (۱۵۱-۶) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از ناحیه سوم برای پیل سوختی با سوخت متان



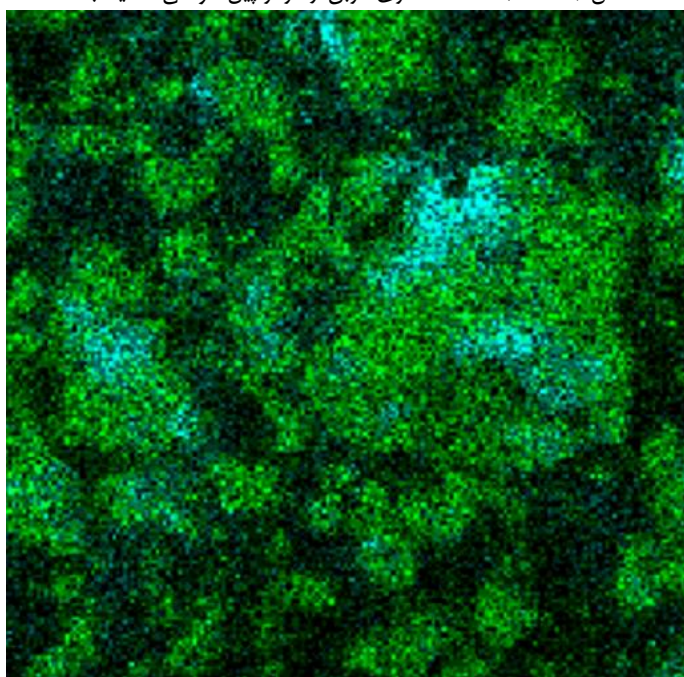
شکل (۱۵۲-۶) نقشه عنصری نیکل از مرکز پیل سوختی اکسید جامد



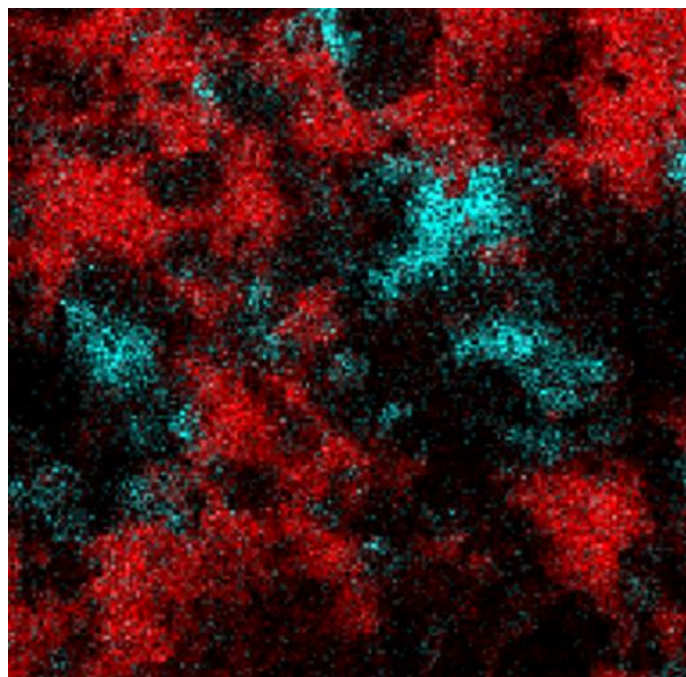
شکل (۱۵۳-۶) نقشه عنصری YSZ از مرکز پیل سوختی اکسید جامد



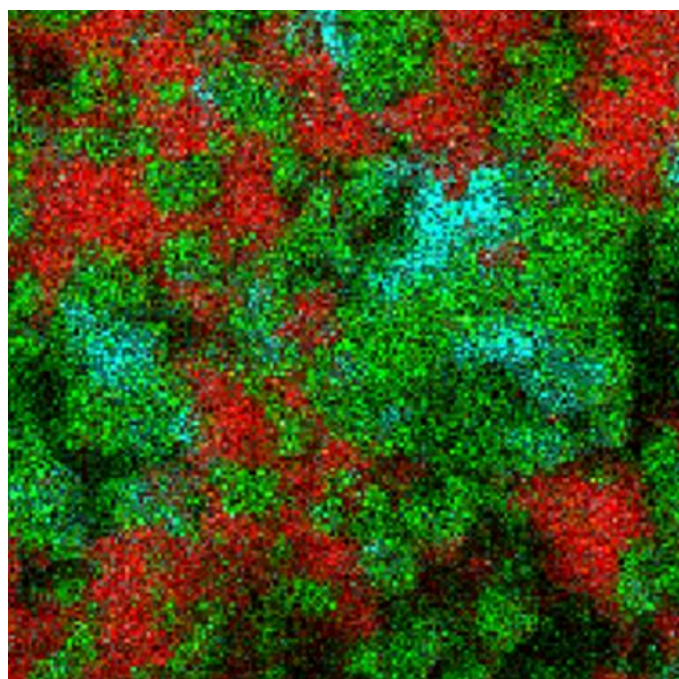
شکل (۱۵۴-۶) نقشه عنصری کربن از مرکز پیل سوختی اکسید جامد



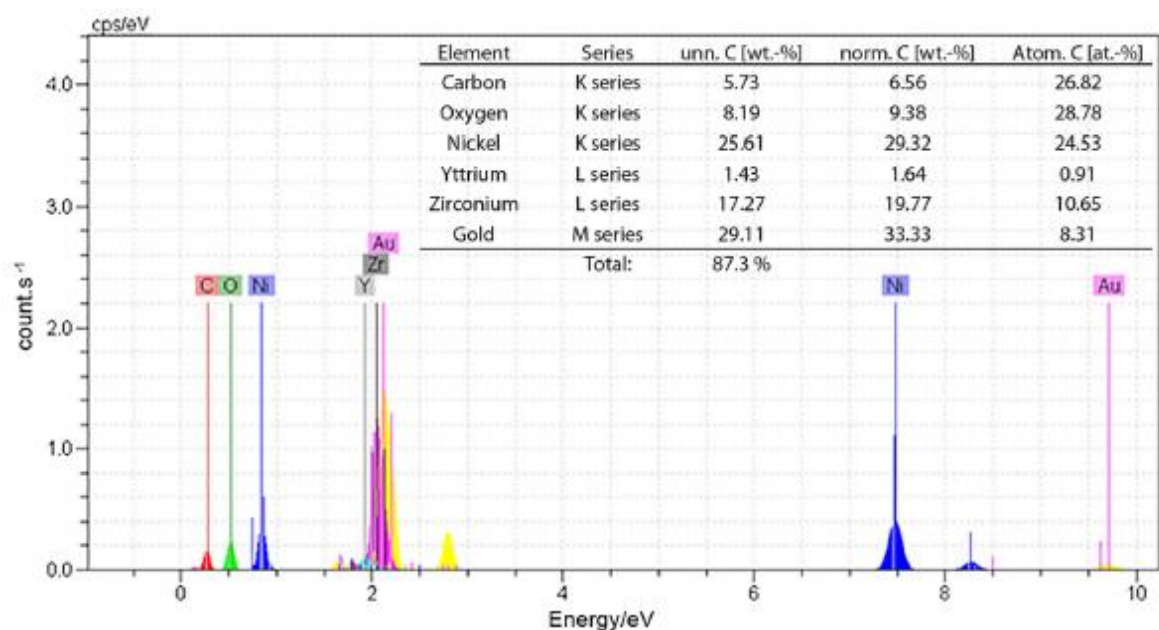
شکل (۱۵۵-۶) نقشه عنصری همپوشانی نیکل و کربن از مرکز پیل سوختی اکسید جامد



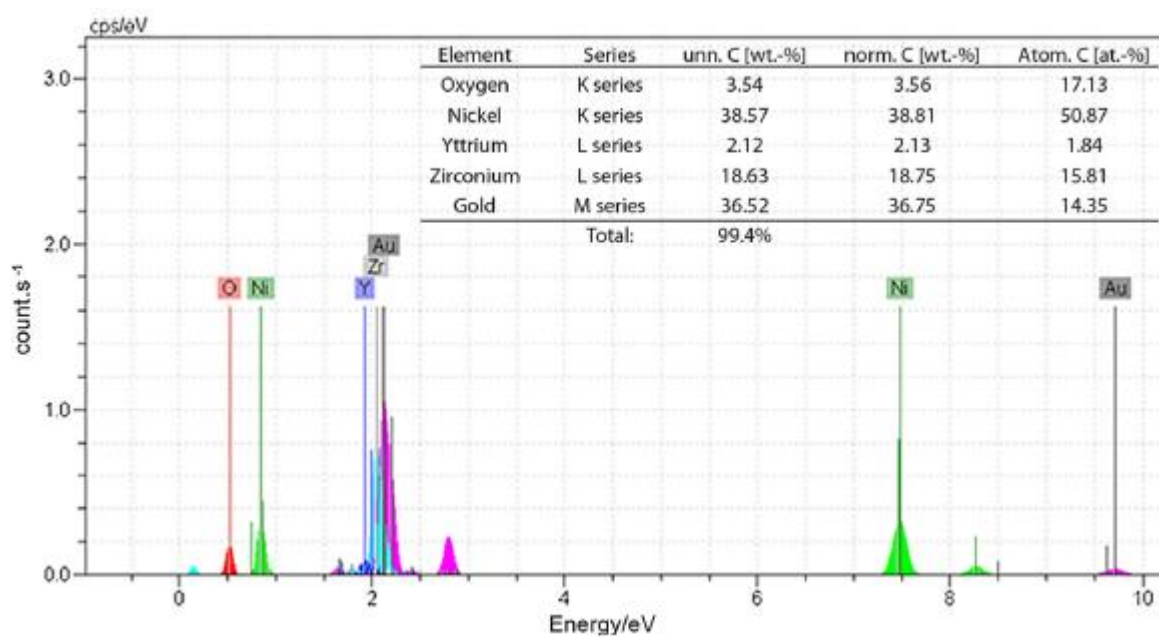
شکل (۱۵۶-۶) نقشه عنصری همپوشانی کربن و YSZ از مرکز پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۱۵۷-۶) نقشه عنصری همپوشانی نیکل، کربن و YSZ از مرکز پیل سوختی اکسید جامد



شکل (۱۵۸-۶) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از سطح آند برای پیل سوختی با سوخت متان به همراه رفورمر هوا



شکل (۱۵۹-۶) آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از داخل آند برای پیل سوختی با سوخت متان به همراه رفورمر هوا

فصل ۷: جمع‌بندی و پیشنهادها

با توجه به اهمیت رسوب کربن و تاثیر آن بر عملکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد، در این مطالعه به بررسی روش‌های جلوگیری و حذف رسوب کربن در پیل‌های سوختی اکسید جامد با استفاده از شبیه‌سازی عددی و مطالعات تجربی پرداخته شده است. در شبیه‌سازی عددی، با توجه به اینکه فیزیک‌های مختلفی در مدلسازی پیل سوختی اکسید جامد وجود دارد، در صورت استفاده از روش‌های حجم محدود به دلیل استفاده از شار در مرز المان‌ها، در این روش با مقیاس‌های زمانی بسیار متفاوتی مواجه خواهیم بود، که همگرایی مدل را با مشکل مواجه خواهد کرد. این موضوع در حالت استفاده از هوا به عنوان یک رفورمینگ مشکلات بیشتری را ایجاد خواهد کرد، چرا که نرخ فرآیندهای اکسیداسیون جزئی و کلی با فرآیندهای رفورمینگ با بخار و دی‌اکسید کربن بسیار متفاوت می‌باشد. به همین دلیل در این مطالعه روش المان محدود برای شبیه‌سازی انتخاب شده است و از آنجا که نرم افزار متداول بر اساس روش المان محدود کامسول می‌باشد، از این نرم افزار برای شبیه‌سازی استفاده شده است. ماژول‌های مورد استفاده در نرم افزار کامسول انتقال حرارت، جریان آرام، انتقال جرم و الکتروشیمیایی می‌باشد و هندسه انتخاب شده دو بعدی با محور تقارن مرکزی می‌باشد.

با توجه به اینکه برای استفاده از مدل تهیه شده نیاز به اطمینان از صحت می‌باشد. نیاز به تعیین یک پارامتر جهت مقایسه نتایج عددی و تجربی می‌باشد. در این راستا برای صحت‌گذاری با توجه به محدودیت‌های موجود در مطالعه تجربی از منحنی جریان ولتاژ استفاده شده است. علاوه بر این از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی برای درک و تحلیل بهتر در زمینه نشست کربن در مطالعات تجربی استفاده شده است.

در این مطالعه با استفاده از مدل توسعه داده شده به بررسی تاثیر روش‌های مختلف بر جلوگیری و یا حذف رسوب کربن پرداخته شد. این روش‌ها شامل افزایش چگالی جریان، کاهش سرعت جریان ورودی، افزایش دما، افزودن بخار آب، افزودن دی اکسید کربن و استفاده از هیدروژن با غلظت‌های مختلف می‌باشد، که نتایج آن به صورت زیر می‌باشد:

- افزایش چگالی جریان به دلیل بالا بردن نرخ واکنش‌های الکتروشیمیایی و افزایش نیاز به حضور یون‌های اکسیژن منجر به افزایش انتقال این یونها از سمت کاتد به آنود و در نتیجه افزایش غلظت اکسیژن می‌شود. این افزایش عامل بسیار مهمی در جلوگیری و یا حذف رسوب کربن می‌باشد. اما باید این را در نظر داشت ظرفیت انتقال این آنها توسط الکترولیت محدود می‌باشد و افزایش آن می‌تواند منجر به تخریب الکترولیت شود. به همین دلیل می‌بایست، ابتدا حداکثر ظرفیت الکترولیت برای انتقال یون و در نتیجه میزان چگالی جریان مناسب مشخص شود.
- سرعت جریان نیز یک روش بسیار موثر جهت جلوگیری و یا حذف رسوب کربن می‌باشد، چرا که کاهش سرعت منجر به کاهش دبی ورودی سوخت می‌شود. این موضوع در حالی که چگالی جریان ثابت باشد، منجر به افزایش نسبت جریان الکتریکی به غلظت متان می‌شود و در نتیجه نسبت یون‌های اکسیژن عبوری از الکترولیت نسبت به غلظت متان بالا می‌رود، که این امر به میزان قابل توجهی منجر به جلوگیری و یا حذف رسوب کربن می‌شود.
- پارامتر عملکردی دیگری که مورد بررسی قرار گرفت، دمای کاری می‌باشد. در این زمینه مطالعات زیادی صورت گرفته است و در بعضی موارد نتایج در تناقض با یکدیگر می‌باشد. نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی صورت گرفته در این مطالعه نشان می‌دهد، با افزایش دما امکان نشست کربن کاهش می‌یابد. اما با توجه به نتایج ارائه شده در دیاگرام‌های سه تایی موقعیت عملکردی از نظر نشست کربن تغییرات کمی دارد و بنابراین دما پارامتر بسیار تاثیرگذاری بر نشست کربن نمی‌باشد.
- علاوه بر تغییر شرایط عملکردی، از طریق افزودن واکنش دهنده‌هایی به سوخت ورودی می‌توان بر نشست کربن تاثیر گذاشت. در این راستا با توجه به اهمیت هیدروژن و اکسیژن بر نشست کربن، تاثیر افزودن آب، هوا و دی اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این سه واکنش دهنده، تاثیر استفاده از هیدروژن به تنهایی با غلظت‌های مختلف با هدف حذف کربن رسوب کرده نیز مورد بررسی قرار گرفت.
- با بررسی نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی واکنش دهنده‌هایی که به متان اضافه شده است، مشخص شده است، که افزودن واکنش دهنده‌های اشاره شده امکان نشست کربن را به میزان بسیار زیادی کاهش می‌دهد.
- در میان واکنش دهنده اشاره شده تاثیر اکسیژن از اهمیت بسیار بیشتری نسبت به سایر واکنش دهنده‌ها برخوردار است، به طوری که افزودن اکسیژن در حدود یک دهم دبی متان تاثیری همانند افزودن آب با نسبت بخار به کربن ۵/۱ دارد.
- افزودن دی اکسید کربن نیز نشان داد، که این واکنش دهنده همانند آب و اکسیژن می‌تواند منجر به جلوگیری و حذف رسوب کربن شود. اگر چه تاثیر آن همانند دو واکنش دهنده آب و اکسیژن نیست. این امر به دلیل افزایش غلظت دی اکسید کربن در

پیل سوختی و حرکت واکنش بودوار به سمت مصرف کربن و دی اکسید کربن و تولید مونوکسید کربن می باشد. از طرف دیگر افزایش بسیار زیاد نرخ رفورمینگ با دی اکسید کربن و افزایش مصرف متان و کاهش غلظت آن که منجر به کاهش نرخ فرایند شکست متان می‌باشد، از دلایل دیگر این تاثیرگذاری می باشد.

- بخش قابل توجهی از واکنش دهنده‌های مورد نیاز جهت جلوگیری از نشست کربن با استفاده از واکنش‌های الکتروشیمیایی که منجر به تولید دی اکسید کربن و آب می شوند تولید می‌شود و همین دلیل نیاز به افزودن این واکنش دهنده‌ها با مقادیر بالا نیست. در مطالعات صورت گرفته با نسبت بخار به کربن و با دی اکسید کربن به متان در حدود ۵/۰، نقطه عملکردی از نظر نشست کربن در دیاگرام سه تایی به مرز ناحیه عاری از نشست کربن می رسد.
- در این مطالعه از تصویر برداری الکترونی روبشی برای بررسی مدل‌های نشست کربن استفاده شده است. نتایج بدست آمده نشان داد، که روش دیاگرام سه تایی که بر مبنای نسبت سه عنصر هیدروژن، اکسیژن و کربن می‌باشد، برای پیش‌بینی نشست کربن عملکرد بهتری دارد. روش ضریب فعالیت کربن نیز علیرغم پیش‌بینی تادرست، قابلیت بالایی در بررسی روند تغییرات را دارا می‌باشد.

علاوه بر نتایج به دست آمده از بررسی روش‌های مربوط به جلوگیری و حذف رسوب کربن، در شبیه سازی پیل سوختی و واکنش‌های رفورمینگ نیز نتایج زیر به دست آمده است:

- روابط مربوط به سینتیک واکنش‌ها از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است، به طوری که این روابط بر توزیع غلظت واکنش دهنده‌ها بسیار تاثیر گذار باشد. انتخاب هر کدام از این سینتیک‌ها می تواند به نتایج متفاوتی منجر شود، به همین دلیل نیاز است تا در زمینه سینتیک این واکنش‌ها مطالعات بسیار بیشتری صورت گیرد.
- در حالتی که از هوا به عنوان یک رفورمر استفاده شود و به ورودی سیستم اضافه شود، امکان انجام دو واکنش اکسیداسیون جزئی و کامل وجود دارد. نتایج بدست آمده نشان داده است، که نرخ واکنش اکسیداسیون کامل در حدود ۱۰ برابر نرخ اکسیداسیون جزئی می باشد و این نشان می‌دهد، تولید گاز سنتز علیرغم حضور اکسیژن بیشتر از طریق انجام دو واکنش رفورمینگ با دی اکسید کربن و بخار آب تولید می شود. در واقع حضور اکسیژن منجر به تولید هیدروژن و مونوکسید کربن از طریق غیر مستقیم می شود.
- در بررسی انجام شده مشخص شد، که با توجه به حضور متان تولید مونوکسید کربن و انجام واکنش اکسیداسیون آن و تولید دی اکسید کربن اجتناب‌ناپذیر است، به همین دلیل در نظر گرفتن دو واکنش اکسیداسیون مونوکسید کربن و رفورمینگ با دی اکسید کربن در شبیه‌سازی الزامی است. در حالی که در بسیاری از مطالعات از این دو واکنش چشم‌پوشی شده است، که این موضوع، دقت محاسبات را به میزان قابل توجهی کاهش می دهد.
- در نرخ فرایندهای رفورمینگ دما نقش مهمی دارد، به طوری که با افزایش دما نرخ این فرایندها به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. به غیر از دما در فرایند رفورمینگ با بخار حاصلضرب غلظت متان و آب تاثیرگذار است. اما در فرایند رفورمینگ با دی اکسید کربن تاثیر غلظت دی اکسید کربن حتی بیشتر از حاصل ضرب غلظت آن با متان می باشد. این موضوع ناشی از ضریب جذب بسیار پایین دی اکسید کربن بر روی کاتالیست می‌باشد، به طوری که تغییرات غلظت دی اکسید کربن باعث تغییرات زیاد در نرخ این واکنش می شود. این موضوع حتی می‌تواند، در حالتی که حاصلضرب غلظت دو واکنش دهنده کاهش می‌یابد، منجر به افزایش نرخ واکنش رفورمینگ با دی اکسید کربن شود.
- در شبیه سازی واکنش‌های اکسیداسیون جزئی و کامل، با توجه به روابط سینتیکی موجود، نرخ واکنش‌ها نسبت به دو واکنش دیگر رفورمینگ به حدی زیاد می‌باشد، که در فضایی که اکسیژن وجود داشته باشد، متان موجود صرف این دو واکنش می شود و عملاً می‌بایست از دو واکنش رفورمینگ با بخار و دی اکسید کربن صرف نظر کرد.

از آنجا که در این مطالعه برای بررسی نشست کربن از دو روش دیاگرام سه تایی و فعالیت کربن استفاده شده است، نتایج بدست آمده نشان می‌دهد، که جواب‌های بدست آمده از دو روش اشاره شده در بسیاری از موارد در تناقض با یکدیگر می‌باشد. مقایسه این نتایج با مطالعات تجربی نشان داد، روش دیاگرام سه تایی عملکرد بسیار بهتری دارد. اما روش فعالیت کربن با توجه به اینکه بر اساس غلظت واکنش دهنده‌ها می باشد و برخلاف روش دیاگرام سه تایی که بر اساس نسبت سه عنصر کربن هیدروژن و اکسیژن می باشد، برای تحلیل روند تغییرات مناسبتر می‌باشد.

مراجع

-
- [1] Kendall K. Proceedings of the international forum on fine ceramics. Int. forum fine Ceram., 1992.
- [2] Assabumrungrat S, Laosiripojana N, Piroonlerkgul P. Determination of the boundary of carbon formation for dry reforming of methane in a solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2006;159:1274–82. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.010>.
- [3] Armor JN. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Appl Catal A Gen* 1999;176:159–76. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00244-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00244-0).
- [4] Haag S, Burgard M, Ernst B. Beneficial effects of the use of a nickel membrane reactor for the dry reforming of methane: Comparison with thermodynamic predictions. *J Catal* 2007;252:190–204. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.09.022>.
- [5] Hou K, Hughes R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. *Chem Eng J* 2001;82:311–28. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00367-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00367-3).
- [6] Argyle MD, Bartholomew CH. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts* 2015;5:145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>.
- [7] Mermelstein J, Millan M, Brandon N. The impact of steam and current density on carbon formation from biomass gasification tar on Ni/YSZ, and Ni/CGO solid oxide fuel cell anodes. *J Power Sources* 2010;195:1657–66. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.046>.
- [8] Nikolla E, Holewinski A, Schwank J, Linic S. Controlling carbon surface chemistry by alloying: Carbon tolerant reforming catalyst. *J Am Chem Soc* 2006;128:11354–5. <https://doi.org/10.1021/ja0638298>.
- [9] Carrero A, Calles JA, Vizcaíno AJ. Effect of Mg and Ca addition on coke deposition over Cu-Ni/SiO₂ catalysts for ethanol steam reforming. *Chem Eng J* 2010;163:395–402. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.029>.
- [10] Vicente J, Montero C, Ereña J, Azkoiti MJ, Bilbao J, Gayubo AG. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:12586–

96. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.093>.
- [11] Ke K, Gunji A, Mori H, Tsuchida S, Takahashi H, Ukai K, et al. Effect of oxide on carbon deposition behavior of CH₄ fuel on Ni/ScSZ cermet anode in high temperature SOFCs. *Solid State Ionics* 2006;177:541–7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.12.009>.
- [12] Mermelstein J, Millan M, Brandon N. The impact of steam and current density on carbon formation from biomass gasification tar on Ni/YSZ, and Ni/CGO solid oxide fuel cell anodes. *J Power Sources* 2010;195:1657–66. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.046>.
- [13] Sperle T, Chen D, Lødeng R, Holmen A. Pre-reforming of natural gas on a Ni catalyst. Criteria for carbon free operation. *Appl Catal A Gen* 2005;282:195–204. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.011>.
- [14] Eguchi K, Tanaka K, Matsui T, Kikuchi R. Reforming activity and carbon deposition on cermet catalysts for fuel electrodes of solid oxide fuel cells. *Catal Today* 2009;146:154–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.033>.
- [15] Lin Y, Zhan Z, Liu J, Barnett SA. Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel. *Solid State Ionics* 2005;176:1827–35. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.05.008>.
- [16] Koh JH, Yoo YS, Park JW, Lim HC. Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel. *Solid State Ionics* 2002;149:157–66. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00243-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00243-6).
- [17] Chen T, Wang WG, 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* 2011;196:2461–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.095>.
- [18] Yamaji K, Kishimoto H, Xiong Y, Horita T, Sakai N, Brito ME, et al. Feasibility of Ni-based cermet anode for direct HC SOFCs: Fueling ethane at a low S/C condition to Ni-ScSZ anode-supported cell. *J Power Sources* 2006;159:885–90. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.087>.
- [19] Zhang Y, Smith KJ. Carbon formation thresholds and catalyst deactivation during CH₄ decomposition on supported Co and Ni catalysts. *Catal Letters* 2004;95:7–12. <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000023714.69741.1d>.
- [20] He H, Hill JM. Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified

- methane. Appl Catal A Gen 2007;317:284–92. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.040>.
- [21] Novosel B, Avsec M, Maček J. The interaction of SOFC anode materials with carbon monoxide. Mater Tehnol 2008;42:51–7.
- [22] Trimm DL. Catalysts for the control of coking during steam reforming. Catal Today 1999;49:3–10. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00401-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00401-5).
- [23] Snoeck JW, Froment GF, Fowles M. Steam/CO₂ reforming of methane. Carbon filament formation by the Boudouard reaction and gasification by CO₂, by H₂, and by steam: Kinetic study. Ind Eng Chem Res 2002;41:4252–65. <https://doi.org/10.1021/ie010666h>.
- [24] Matsui T, Fujii H, Ozaki A, Takeuchi T, Kikuchi R, Eguchi K. Degradation Behavior of Ni–ScSZ Cermet Anode under Various Humidified Conditions for Solid Oxide Fuel Cells. J Electrochem Soc 2007;154:B1237. <https://doi.org/10.1149/1.2783771>.
- [25] Matsui T, Kishida R, Kim J-Y, Muroyama H, Eguchi K. Performance Deterioration of Ni–YSZ Anode Induced by Electrochemically Generated Steam in Solid Oxide Fuel Cells. J Electrochem Soc 2010;157:B776. <https://doi.org/10.1149/1.3336830>.
- [26] Koch S, Hendriksen P V., MMogensen, Liu YL, Dekker N, Rietveld B, et al. Solid oxide fuel cell performance under severe operating conditions. Fuel Cells 2006;6:130–6. <https://doi.org/10.1002/fuce.200500112>.
- [27] Prasad DH, Ji HI, Kim HR, Son JW, Kim BK, Lee HW, et al. Effect of nickel nano-particle sintering on methane reforming activity of Ni-CGO cermet anodes for internal steam reforming SOFCs. Appl Catal B Environ 2011;101:531–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.026>.
- [28] Gunji A, Wen C, Otomo J, Kobayashi T, Ukai K, Mizutani Y, et al. Carbon deposition behaviour on Ni-ScSZ anodes for internal reforming solid oxide fuel cells. J Power Sources 2004;131:285–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.086>.
- [29] Spivey JJ. Deactivation of Reforming Catalysts. Fuel Cells Technol Fuel Process 2011:285–315. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53563-4.10010-0>.
- [30] Song C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century.

- Catal Today 2002;77:17–49. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00231-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00231-6).
- [31] Bermúdez JM, Fidalgo B, Arenillas A, Menéndez JA. CO₂ reforming of coke oven gas over a Ni/γAl₂O₃ catalyst to produce syngas for methanol synthesis. Fuel 2012;94:197–203. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.033>.
- [32] Udengaard NR, Hansen JHB, Hanson DC, Stal JA. Sulfur passivated reforming process lowers syngas H₂/CO ratio. Oil Gas J 1992;90:62–7.
- [33] Linder M, Hocker T, Holzer L, Friedrich KA, Iwanschitz B, Mai A, et al. Cr₂O₃ scale growth rates on metallic interconnectors derived from 40,000 h solid oxide fuel cell stack operation. J Power Sources 2013;243:508–18. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.200>.
- [34] Arregui A, Rodriguez-Martinez LM, Modena S, Bertoldi M, Van Herle J, Sglavo VM. Stability of ferritic perovskite cathodes in anode-supported solid oxide fuel cells under different processing and operation parameters. Electrochim Acta 2011;58:312–21. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.048>.
- [35] Lin Y, Zhan Z, Liu J, Barnett SA. Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel. Solid State Ionics 2005;176:1827–35. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.05.008>.
- [36] Zhang J, Wang H, Dalai AK. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. J Catal 2007;249:300–10. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.004>.
- [37] Cheng CK, Foo SY, Adesina AA. Glycerol steam reforming over bimetallic Co-Ni/Al₂O₃. Ind Eng Chem Res 2010;49:10804–17. <https://doi.org/10.1021/ie100462t>.
- [38] Vladimiro DS, Alessandro G, Alberto N, Matteo G, Psaro R. Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production. Catal Today 2009;197:190–205.
- [39] Chen HW, Wang CY, Yu CH, Tseng LT, Liao PH. Carbon dioxide reforming of methane reaction catalyzed by stable nickel copper catalysts. Catal Today 2004;97:173–80. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.067>.
- [40] Lorenzuti B, Montini T, De Rogatis L, Canton P, Benedetti A, Fornasiero P. Hydrogen production through alcohol steam reforming on Cu/ZnO-based catalysts. Appl Catal B Environ 2011;101:397–408. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.009>.

- [41] Linic S, Nikolla E. Promotion of the long-term stability of reforming Ni catalysts by surface alloying. 2008 AIChE Spring Natl Meet Conf Proc 2008.
- [42] Nikolla E, Schwank J, Linic S. Comparative study of the kinetics of methane steam reforming on supported Ni and Sn/Ni alloy catalysts: The impact of the formation of Ni alloy on chemistry. *J Catal* 2009;263:220–7. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.02.006>.
- [43] Guo J, Xie C, Lee K, Guo N, Miller JT, Janik MJ, et al. Improving the carbon resistance of ni-based steam reforming catalyst by alloying with Rh: A computational study coupled with reforming experiments and exafs characterization. *ACS Catal* 2011;1:574–82. <https://doi.org/10.1021/cs2000472>.
- [44] Wang M, Fu Z, Yang Z. The carbon-tolerance mechanism of Ni-based alloy with coinage metals. *Phys Lett Sect A Gen At Solid State Phys* 2013;377:2189–94. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.05.054>.
- [45] Romero-Sarria F, Vargas JC, Roger AC, Kiennemann A. Hydrogen production by steam reforming of ethanol. Study of mixed oxide catalysts Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈: Comparison of Ni/Co and effect of Rh. *Catal Today* 2008;133–135:149–53. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.084>.
- [46] Holmblad PM, Hvolbæk Larsen J, Chorkendorff I, Pleth Nielsen L, Besenbacher F, Stensgaard I, et al. Designing surface alloys with specific active sites. *Catal Letters* 1996;40:131–5. <https://doi.org/10.1007/BF00815272>.
- [47] Li L, Zhou L, Ould-Chikh S, Anjum DH, Kanoun MB, Scaranto J, et al. Controlled surface segregation leads to efficient coke-resistant nickel/platinum bimetallic catalysts for the dry reforming of methane. *ChemCatChem* 2015;7:819–29. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402965>.
- [48] Liu CJ, Ye J, Jiang J, Pan Y. Progresses in the preparation of coke resistant Ni-based catalyst for steam and CO₂ reforming of methane. *ChemCatChem* 2011;3:529–41. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000358>.
- [49] Niakolas DK. Sulfur poisoning of Ni-based anodes for Solid Oxide Fuel Cells in H/C-based fuels. *Appl Catal A Gen* 2014;486:123–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.015>.
- [50] Rosenqvist T. Principles of extractive metallurgy. Tapir academic press; 2004.
- [51] Fan MS, Abdullah AZ, Bhatia S. Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni-Co/MgO-ZrO₂: Preparation,

- characterization and activity studies. *Appl Catal B Environ* 2010;100:365–77. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.013>.
- [52] Li L, Anjum DH, Zhu H, Saih Y, Laveille P V., D’Souza L, et al. Synergetic effects leading to coke-resistant NiCo bimetallic catalysts for dry reforming of methane. *ChemCatChem* 2015;7:427–33. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402921>.
- [53] Lee JH, Lee EG, Joo OS, Jung KD. Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane. *Appl Catal A Gen* 2004;269:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.035>.
- [54] Galea NM, Knapp D, Ziegler T. Density functional theory studies of methane dissociation on anode catalysts in solid-oxide fuel cells: Suggestions for coke reduction. *J Catal* 2007;247:20–33. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.12.021>.
- [55] Bengaard HS, Sehested J, Clausen BS, Nielsen LP, Molenbroek AM, Rostrup JR. Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. *J Catal* 2002;384:365–84.
- [56] Trimm DL. The formation and removal of coke from nickel catalyst. *Catal Rev Sci Eng* 1977;16:155–89.
- [57] Trimm DL. Coke formation and gasification in refineries. *Carbon Coal Gasif., Springer*; 1986, p. 523–41.
- [58] Bernardo CA, Trimm DL. The kinetics of gasification of carbon deposited on nickel catalysts. *Carbon N Y* 1979;17:115–20.
- [59] McCarty JG, Wise H. Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel. *J Catal* 1979;57:406–16.
- [60] Figueiredo JL, Bernardo CA, Orfao JJM. Gasification of Carbon Deposited on Metallic Catalysts. *NATO ASI Ser Ser E Appl Sci* 1986:269–87. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4382-7_10.
- [61] Figueiredo JL, Trimm DL. Gasification of carbon deposits on nickel catalysts. *J Catal* 1975;40:154–9. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90241-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90241-9).
- [62] Kirtley J, Singh A, Halat D, Oswell T, Hill JM, Walker RA. In situ raman studies of carbon removal from high temperature Ni-YSZ cermet anodes by gas phase reforming agents. *J Phys Chem C* 2013;117:25908–16. <https://doi.org/10.1021/jp408192e>.
- [63] Takenaka S, Kato E, Tomikubo Y, Otsuka K. Structural change of Ni species

- during the methane decomposition and the subsequent gasification of deposited carbon with CO₂ over supported Ni catalysts. *J Catal* 2003;219:176–85. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00152-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00152-0).
- [64] Subotić V, Schluckner C, Mathe J, Rechberger J, Schroettner H, Hochenauer C. Anode regeneration following carbon depositions in an industrial-sized anode supported solid oxide fuel cell operating on synthetic diesel reformat. *J Power Sources* 2015;295:55–66. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.133>.
- [65] Subotić V, Schluckner C, Schroettner H, Hochenauer C. Analysis of possibilities for carbon removal from porous anode of solid oxide fuel cells after different failure modes. *J Power Sources* 2016;302:378–86. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.071>.
- [66] Iida T, Kawano M, Matsui T, Kikuchi R, Eguchi K. Internal reforming of SOFCs: Carbon deposition on fuel electrode and subsequent deterioration. *J Electrochem Soc* 2007;154:B234–41. <https://doi.org/10.1149/1.2405837>.
- [67] Andersson M, Paradis H, Yuan J, Sundén B. Review of catalyst materials and catalytic steam reforming reactions in SOFC anodes. *Int J Energy Res* 2011;35:1340–50. <https://doi.org/10.1002/er.1875>.
- [68] Tseronis K, Fragkopoulos IS, Bonis I, Theodoropoulos C. Detailed Multi-dimensional Modeling of Direct Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells* 2016;16:294–312. <https://doi.org/10.1002/fuce.201500113>.
- [69] Mogensen D, Grunwaldt JD, Hendriksen P V., Dam-Johansen K, Nielsen JU. Internal steam reforming in solid oxide fuel cells: Status and opportunities of kinetic studies and their impact on modelling. *J Power Sources* 2011;196:25–38. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.091>.
- [70] Ahmed K, Föger K. Analysis of equilibrium and kinetic models of internal reforming on solid oxide fuel cell anodes: Effect on voltage, current and temperature distribution. *J Power Sources* 2017;343:83–93. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.039>.
- [71] Gür TM. Comprehensive review of methane conversion in solid oxide fuel cells: Prospects for efficient electricity generation from natural gas. *Prog Energy Combust Sci* 2016;54:1–64. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.10.004>.
- [72] Sehested J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catal Today* 2006;111:103–10. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.002>.

- [73] Deutschmann O. Modeling and simulation of heterogeneous catalytic reactions: from the molecular process to the technical system. John Wiley & Sons; 2013.
- [74] Asai K, Nagayasu Y, Takane K, Iwamoto S, Yagasaki E, Ishii K ichi, et al. Mechanisms of methane decomposition over Ni catalysts at high temperatures. J Japan Pet Inst 2008;51:42–9. <https://doi.org/10.1627/jpi.51.42>.
- [75] Wang W, Su C, Wu Y, Ran R, Shao Z. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels. Chem Rev 2013;113:8104–51. <https://doi.org/10.1021/cr300491e>.
- [76] Brus G, Komatsu Y, Kimijima S, Szmyd JS. An analysis of biogas reforming process on Ni/YSZ and Ni/SDC catalysts. Int J Thermodyn 2012;15:43–51. <https://doi.org/10.5541/ijot.315>.
- [77] THATTAI AT. Solid Oxide Fuel Cell (Sofc) Integrated Power Plants System and Kinetic Studies. 2017.
- [78] Wei J, Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of methane reforming and decomposition reactions on supported iridium catalysts. Phys Chem Chem Phys 2004;6:3754–9. <https://doi.org/10.1039/b400934g>.
- [79] Wei J, Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. J Catal 2004;224:370–83. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.032>.
- [80] Wei J, Iglesia E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium. J Catal 2004;225:116–27. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.030>.
- [81] Wei J, Iglesia E. Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparisons among Noble Metals. J Phys Chem B 2004;108:4094–103. <https://doi.org/10.1021/jp036985z>.
- [82] Wei J, Iglesia E. Reaction pathways and site requirements for the activation and chemical conversion of methane on Ru-based catalysts. J Phys Chem B 2004;108:7253–62. <https://doi.org/10.1021/jp030783l>.
- [83] Hecht ES, Gupta GK, Zhu H, Dean AM, Kee RJ, Maier L, et al. Methane reforming kinetics within a Ni-YSZ SOFC anode support. Appl Catal A Gen 2005;295:40–51. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.003>.
- [84] Thallam Thattai A, van Biert L, Aravind P V. On direct internal methane steam

- reforming kinetics in operating solid oxide fuel cells with nickel-ceria anodes. *J Power Sources* 2017;370:71–86. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.082>.
- [85] Aguiar P. Modelling Studies of Solid Oxide Fuel Cells with Internal Methane Steam Reforming. 2002.
- [86] Haberman BA, Young JB. Three-dimensional simulation of chemically reacting gas flows in the porous support structure of an integrated-planar solid oxide fuel cell. *Int J Heat Mass Transf* 2004;47:3617–29. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2004.04.010>.
- [87] Chinda P, Chanchaona S, Brault P, Wechsato W. A planar anode-supported Solid Oxide Fuel Cell model with internal reforming of natural gas. *EPJ Appl Phys* 2011;54. <https://doi.org/10.1051/epjap/2011100145>.
- [88] Abdenebi H, Zitouni B, Ben Moussa H, Haddad D. Thermal field in SOFC fed by CH₄: Molar fractions effect. *J Assoc Arab Univ Basic Appl Sci* 2015;17:82–9. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2014.01.002>.
- [89] Ni M. Modeling and parametric simulations of solid oxide fuel cells with methane carbon dioxide reforming. *Energy Convers Manag* 2013;70:116–29. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.02.008>.
- [90] Klein JM, Bultel Y, Georges S, Pons M. Modeling of a SOFC fuelled by methane: From direct internal reforming to gradual internal reforming. *Chem Eng Sci* 2007;62:1636–49. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.11.034>.
- [91] Jia J, Li Q, Luo M, Wei L, Abudula A. Effects of gas recycle on performance of solid oxide fuel cell power systems. *Energy* 2011;36:1068–75. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.001>.
- [92] Massardo AF, Lubelli F. Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell-Gas Turbine combined cycles (IRSOFC-GT) Part A: Cell model and cycle thermodynamic analysis. *Proc ASME Turbo Expo* 1998;3. <https://doi.org/10.1115/98-GT-577>.
- [93] Al-Sayari SA. Recent developments in the partial oxidation of methane to syngas. *Open Catal J* 2013;6:17–28. <https://doi.org/10.2174/1876214X20130729001>.
- [94] Anne S, Glas A. Catalytic partial oxidation of methane at moderate temperatures. 2013.
- [95] Christian Enger B, Lødeng R, Holmen A. A review of catalytic partial oxidation

- of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Appl Catal A Gen* 2008;346:1–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.018>.
- [96] Dong WS, Jun KW, Roh HS, Liu ZW, Park SE. Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce-ZrO₂ catalysts. *Catal Letters* 2002;78:215–22. <https://doi.org/10.1023/A:1014905318290>.
- [97] Asencios YJO, Marcos FCF, Assaf JM, Assaf EM. Oxidative-reforming of methane and partial oxidation of methane reactions over NiO/PrO₂/ZrO₂ catalysts: Effect of nickel content. *Brazilian J Chem Eng* 2016;33:627–36. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160333s20150056>.
- [98] Larimi AS, Alavi SM. Partial Oxidation of Methane over Ni/CeZrO Mixed Oxide Solid Solution Catalysts. *Int J Chem Eng Appl* 2012;6–9. <https://doi.org/10.7763/ijcea.2012.v3.150>.
- [99] Zhu T, Flytzani-Stephanopoulos M. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂. *Appl Catal A Gen* 2001;208:403–17. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00728-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00728-6).
- [100] Singha RK, Shukla A, Yadav A, Sivakumar Konathala LN, Bal R. Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO₂ catalyst for partial oxidation of methane. *Appl Catal B Environ* 2017;202:473–88. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.060>.
- [101] Iwai H, Tada K, Kishimoto M, Saito M, Yoshida H. Catalytic partial oxidation of methane on Ni-YSZ cermet anode of solid oxide fuel cells. *J Phys Conf Ser* 2016;745. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/745/3/032150>.
- [102] Sengodan S, Lan R, Humphreys J, Du D, Xu W, Wang H, et al. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;82:761–80. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.071>.
- [103] Pianko-Oprych P, Hosseini SM, Jaworski Z. Model development of integrated CPOx reformer and SOFC stack system. *Polish J Chem Technol* 2016;18:41–6. <https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0069>.
- [104] De Groote AM, Froment GF. Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Appl Catal A Gen* 1996;138:245–64. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00299-5](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00299-5).

- [105] Joseph M, Sivakumar N, Manoravi P. High temperature vapour pressure studies on graphite using laser pulse heating [5]. Carbon N Y 2002;40:2031–4. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00158-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00158-6).
- [106] Miller SA, Jolivet CS, Stoner JO. New methods for testing cyclotron carbon stripper foils. Nucl Instruments Methods Phys Res Sect A Accel Spectrometers, Detect Assoc Equip 2008;590:57–65. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.02.068>.
- [107] Sanborn ELL and RH. Extended and improved thermal functions for the gaseous carbon species C1-C7 from 298 to 10000K. High Temp Sci 1973;5:438.
- [108] Clarke JT, Fox BR. Rate and heat of vaporization of graphite above 3000°K. J Chem Phys 1969;51:3231–40. <https://doi.org/10.1063/1.1672500>.
- [109] Marshall AL, Norton FJ. Carbon Vapor Pressure and Heat of Vaporization. J Am Chem Soc 1950;72:2166–71. <https://doi.org/10.1021/ja01161a081>.
- [110] Fried LE, Howard WM. Explicit Gibbs free energy equation of state applied to the carbon phase diagram. Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys 2000;61:8734–43. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.8734>.
- [111] Ghiringhelli LM, Valeriani C, Los JH, Meijer EJ, Fasolino A, Frenkel D. State-of-the-art models for the phase diagram of carbon and diamond nucleation. Mol Phys 2008;106:2011–38. <https://doi.org/10.1080/00268970802077884>.
- [112] Savvatimskiy AI. Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963-2003). Carbon N Y 2005;43:1115–42. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.027>.
- [113] Ghiringhelli LM, Los JH, Meijer EJ, Fasolino A, Frenkel D. Modeling the phase diagram of carbon. Phys Rev Lett 2005;94. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.145701>.
- [114] Bundy FP, Bassett WA, Weathers MS, Hemley RJ, Mao HK, Goncharov AF. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. Carbon N Y 1996;34:141–53. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00170-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00170-4).
- [115] Jaworski Z, Zakrzewska B, Pianko-Oprych P. On thermodynamic equilibrium of carbon deposition from gaseous C-H-O mixtures: Updating for nanotubes. Rev Chem Eng 2017;33:217–35. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0022>.
- [116] Carbon deposition in CH₄/CO₂ operated SOFC: Simulation and

- experimentation studies n.d.
- [117] Xu H, Dang Z. Lattice Boltzmann modeling of carbon deposition in porous anode of a solid oxide fuel cell with internal reforming. *Appl Energy* 2016;178:294–307. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.007>.
- [118] Demicheli MC, Ponzi EN, Ferretti OA, Yeramian AA. Kinetics of carbon formation from CH₄-H₂ mixtures on nickel-alumina catalyst. *Chem Eng J* 1991;46:129–36. [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(91\)87004-T](https://doi.org/10.1016/0300-9467(91)87004-T).
- [119] Bejan A. Convection heat transfer. John Wiley & sons; 2013.
- [120] Çengel Y a. Thermodynamics: An Engineering Approach. 2004.
- [121] Batchelor CK, Batchelor GK. An introduction to fluid dynamics. Cambridge university press; 2000.
- [122] Jeon DH. A comprehensive CFD model of anode-supported solid oxide fuel cells. *Electrochim Acta* 2009;54:2727–36. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.11.048>.
- [123] Fuel cell handbook. vol. 26. 1989. <https://doi.org/10.5860/choice.26-6292>.
- [124] Ni M. Modeling of SOFC running on partially pre-reformed gas mixture. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:1731–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.042>.
- [125] Todd B, Young JB. Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. *J Power Sources* 2002;110:186–200. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00277-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00277-X).
- [126] Todd B, Young JB. Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. *J Power Sources* 2002;110:186–200. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00277-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00277-X).
- [127] Kamvar M, Ghassemi M, Rezaei M. Effect of catalyst layer configuration on single chamber solid oxide fuel cell performance. *Appl Therm Eng* 2016;100:98–104. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.128>.
- [128] Mollayi Barzi Y, Ghassemi M, Hamed MH. A 2D transient numerical model combining heat/mass transport effects in a tubular solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2009;192:200–7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.012>.
- [129] Barzi YM, Ghassemi M, Hamed MH. Numerical analysis of start-up operation of a tubular solid oxide fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:2015–25. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.034>.

- [130] Akhtar N, Decent SP, Loghin D, Kendall K. Mixed-reactant, micro-tubular solid oxide fuel cells: An experimental study. *J Power Sources* 2009;193:39–48. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.032>.
- [131] Andersson M, Yuan J, Sundén B. SOFC modeling considering hydrogen and carbon monoxide as electrochemical reactants. *J Power Sources* 2013;232:42–54. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.122>.
- [132] Akhtar N. Single-Chamber solid oxide fuel cells: modelling and experiments. 2010.
- [133] Serincan MF, Pasaogullari U, Sammes NM. A transient analysis of a micro-tubular solid oxide fuel cell (SOFC). *J Power Sources* 2009;194:864–72. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.036>.
- [134] Andersson M, Yuan J, Sundén B. SOFC modeling considering electrochemical reactions at the active three phase boundaries. *Int J Heat Mass Transf* 2012;55:773–88. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.10.032>.
- [135] Kaviany M. Principles of heat transfer in porous media. Springer Science & Business Media; 2012.
- [136] Farnak M, Esfahani JA, Bozorgmehri S. An experimental investigation on flow-rate effects of internal CPOX reforming in SOFCs. *Appl Therm Eng* 2019;163:114411.
- [137] Street H. Introduction to Solid Oxide Fuel Cell Button Cell Testing. 2007.
- [138] Test methods – Single cell and stack performance tests for solid oxide fuel cells (SOFC). Geneva, Switzerland, IEC.: International Electrotechnical Commission; 2014.
- [139] Ayache J, Beaunier L, Boumendil J, Ehret G, Laub D. The Different Observation Modes in Electron Microscopy (SEM, TEM, STEM). *Sample Prep. Handb. Transm. Electron Microsc.*, 2010, p. 33–55. https://doi.org/10.1007/978-0-387-98182-6_3.
- [140] <https://sites.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/> n.d.
- [141] Parikh H. Microstructure changes in solid oxide fuel cell anodes after operation, observed using three-dimensional reconstruction and microchemical analysis. 2015.
- [142] Egerton RF, others. Physical principles of electron microscopy. vol. 56. Springer; 2005.

- [143] Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer; 2017.
- [144] Dehm G, Howe JM, Zweck J. In-situ electron microscopy. Wiley Online Library; 2012.
- [145] Echlin P. Sample Surface Charge Elimination. Handb. Sample Prep. Scanning Electron Microsc. X-Ray Microanal., 2009, p. 247–98. https://doi.org/10.1007/978-0-387-85731-2_11.
- [146] https://www.loeneninstruments.com/home/accessories/instruments/coating/manual_coater n.d.
- [147] <http://nanolab.ir/> n.d.
- [148] <http://centrallab.sharif.ir/> n.d.
- [149] <http://www.razi-foundation.com/> n.d.
- [150] <https://www.razi-center.net/> n.d.
- [151] <http://beamgostar.ir/> n.d.
- [152] Rahimi Takami M, Ganji DD, Aghajani Delavar M, Bozorgmehri S. Role of Carbon Dioxide Reforming Reaction Rate of Methane in Solid Oxide Fuel Cell Simulation: Effect of Inlet Fuel Related Parameters. Energy Sources, Part A Recover Util Environ Eff 2020. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1829199>.

