

UDC 620.93

Author: BAIKOV Igor Ravilevich, Professor, Doctor of Engineering, Acad. AMS, Head of the Department «Industrial Heat Power Engineering», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov Avenue, 1, Ufa, Russia, 450064, E-mail: pte@rusoil.net;

Author: SMORODOVA Olga Viktorovna, Ph.D. in Engineering, Associate Professor, Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov Avenue, 1, Ufa, Russia, 450064, E-mail: olga_smorodova@mail.ru;

Author: KITAEV Sergei Vladimirovich, Doctor of Engineering, Associate Professor, Acad. IEA, Professor of the Department «Transport and storage of oil and gas», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov Avenue, 1, Ufa, Russia, 450064, E-mail: svkitayev@mail.ru;

Author: YERILIN Ivan Sergeevich, Graduate Student of the Department «Industrial Heat Powering», Ufa State Petroleum Technological University; Kosmonavtov Avenue, 1, Ufa, Russia, 450064, E-mail: Ivanerilin@yandex.ru

TEMPERATURE INFLUENCE ON INTERNAL REFORMING AND METHANE DIRECT OXIDATION IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

EXTENDED ABSTRACT:

Nanotechnology is currently the main mega-project in science in general and particularly in energy. According to experts of the modern scientific world, it is possible to solve global energy problems only with the help of a convergent NBIC-technology complex. One of the directions of nano-optimization of energy production processes is the use of fuel cells. Fuel cells are sources of electrical energy that produce the minimum amount of greenhouse gases due to the high efficiency of direct conversion of the chemical energy of hydrogen, hydrocarbons and other types of fuel through the electrochemical oxidation reaction.

The most promising types of fuel cells for energy are solid oxide fuel cells (SOFC); their features are high operating temperature and versatility in the types of fuel used. The high temperature of SOFC entails both positive and negative aspects, but it is very difficult to single out a certain optimal temperature range for a particular fuel cell without experimentation. Typically, the theoretical description of the temperature effect on fuel cells is a description of known facts about one or more specific configurations of electrolyte-electrode systems, and it is not always clear which of the described properties can be extrapolated to other



types of SOFC with other electrolyte and electrode materials. This article considers the influence of temperature factors on the operation of SOFC with various types of internal methane reforming; the obtained regularities are valid for any types of systems, since the properties of specific materials were not involved in the research process.

Key words: solid oxide fuel cell, internal reforming, temperature, carbon deposition

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-120-137](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-120-137)

MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Temperature influence on internal reforming and methane direct oxidation in solid oxide fuel cells</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 4, pp. 120–137. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-120-137" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Baikov I.R., Smorodova O.V., Kitaev S.V., Yerilin I.S. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2018/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2018/</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="svkitaev@mail.ru" rel="cc:morePermissions">svkitaev@mail.ru</a>.
```

References:

1. *Mac Kinnon, M., Brouwer, J., & Samuelsen, S. (2018). The role of natural gas and its infrastructure in mitigating greenhouse gas emissions, improving regional air quality, and renewable resource integration. Progress in Energy and Combustion Science, 64, p. 1-254. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128517300680>. (accessed: 12.05.2018).*
2. *Boldrin, Paul & Ruiz-Trejo, E & Mermelstein, Joshua & Bermúdez, J.M. & Ramirez Reina, Tomas & P. Brandon, Nigel. (2016). Strategies for Carbon and Sulfur Tolerant Solid Oxide Fuel Cell Materials, Incorporating Lessons from Heterogeneous Catalysis. Chemical Reviews. 116. 10.1021/acs.chemrev.6b00284. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.6b00284>. (accessed: 12.05.2018).*
3. *Matsoukas T. (2012). Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics. Prentice Hall, 570 p.*
4. *Tsang-I Tsai. (2015). Carbon formation in solid oxide fuel cells during internal reforming and anode off-gas recirculation. A thesis submitted to The University of Birmingham.*



- ham for the degree of Doctor Of Philosophy. 224 p. Available at: <http://etheses.bham.ac.uk/6199/1/Tsai15PhD.pdf>. (accessed: 12.05.2018).
5. *Delgado, Karla H.; Maier, Lubow; Tischer, Steffen; Zellner, Alexander; Stotz, Henning; Deutschmann, Olaf.* (2015). Surface Reaction Kinetics of Steam- and CO₂-Reforming as Well as Oxidation of Methane over Nickel-Based Catalysts. *Catalysts* 5, no. 2, p. 871–904. Available at: <http://www.mdpi.com/2073-4344/5/2/871/htm>. (accessed: 12.05.2018).
 6. *Skafta, T., Blennow, P., Hjelm, J., & Graves, C.* (2018). Carbon deposition and sulfur poisoning during CO₂ electrolysis in nickel-based solid oxide cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 373, p. 54–60. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775317314593>. (accessed: 12.05.2018).
 7. *Riegraf, M., Yurkiv, V., Costa, R., Schiller, G., & Friedrich, K.* (2017). Evaluation of the Effect of Sulfur on the Performance of Nickel/Gadolinium-Doped Ceria Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *ChemSusChem (Electronic) Chemistry and Sustainability, Energy & Materials*, 10(3), 587–599. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cssc.201601320>. (accessed: 12.05.2018).
 8. *Vladislav Dubovisk.* (2014). Study of carbon contamination in Solid Oxide Cells. A thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy and the Diploma of Imperial College London. 173 p. Available at: https://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:zpToDPYIIa4J:scholar.google.com/&hl=en&as_sdt=0,5. (accessed: 12.05.2018).
 9. *Lee, D., Myung, J., Tan, J., Hyun, S., Irvine, J., Kim, J., & Moon, J.* (2017). Direct methane solid oxide fuel cells based on catalytic partial oxidation enabling complete coking tolerance of Ni-based anodes. *Journal of Power Sources*, 345, p. 30-40. Available at: http://nfml.yonsei.ac.kr/gnuboard4/data/file/publication/2776907207_fMDxaKFR_2.Direct_methane_solid_oxide.pdf. (accessed: 12.05.2018).
 10. *Jakub Kupecki, Konrad Motylinski, Jaroslaw Milewski.* (2017). Dynamic Modelling of the Direct Internal Reforming (DIR) of Methane in 60-cell Stack with Electrolyte Supported Cells, *Energy Procedia*, Volume 105, p. 1700–1705. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610217305982>. (accessed: 12.05.2018).
 11. *Sivaprakash Sengodan, Rong Lan, John Humphreys, Dongwei Du, Wei Xu, Huanting Wang, Shanwen Tao.* (2018). Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 82, Part 1, p. 761–780. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117313230>. (accessed: 12.05.2018).
 12. *Zhao, F., & Virkar, A.* (2005). Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *Journal of Power Sources*, 141(1), p. 79–95. Available at: https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/30896780/12368523.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1526141367&Signature=NupyIVqOuq7UmygGdc6sPYy0YnI%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DDependence_of_polarization_in_anode-supp.pdf. (accessed: 12.05.2018).
 13. *Abir Yahyaa, Domenico Ferrerob, Hacen Dhahria, Pierluigi Leoneb, Khalifa Slimic, Massimo Santarelli.* (2018). Electrochemical performance of solid oxide fuel cell: Experimental study and calibrated model. *Energy*, 142, p. 932–943. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544217317930>. (accessed: 12.05.2018).



14. *Thallam Thattai, A., van Biert, L., & Aravind, P. (2017).* On direct internal methane steam reforming kinetics in operating solid oxide fuel cells with nickel-ceria anodes. *Journal of Power Sources*, 370, p. 71–86. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775317313101>. (accessed: 12.05.2018).
15. *Chaubey, R., Sahu, S., James, O., & Maity, S. (2013).* A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, p. 443–462.
16. *K. Tseronis, I.S. Fragkopoulos, I.Bonis, C. Theodoropoulos. (2016).* Detailed Multi-dimensional Modeling of Direct Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells*. Volume 16, Issue 3, p. 294–312. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/face.201500113>. (accessed: 12.05.2018).
17. *Rady, A., Giddey, S., Kulkarni, A., Badwal, S., Bhattacharya, S., & Ladewig, B. (2014).* Direct carbon fuel cell operation on brown coal. *Applied Energy*, 120, p. 56–64.
18. *Yong Jiao, Liqin Zhang, Wenting An, Wei Zhou, Yujing Sha, Zongping Shao, Jianping Bai, Si-Dian Li. (2016).* Controlled deposition and utilization of carbon on Ni-YSZ anodes of SOFCs operating on dry methane. *Energy*, Volume 113, p. 432–443. Available at: https://www.researchgate.net/publication/305682968_Controlled_deposition_and_utilization_of_carbon_on_Ni-YSZ_anodes_of_SOFCs_operating_on_dry_methane?enrichId=rgreq-96d666aefe28c10e063b6eb6db7285dc-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzM-wNTY4Mjk2ODtBUzozODg2NDI5MDExMTg5NzZAMTQ2OTY3MTA5NzAyNA%3D%3D&el=1_x_2&_esc=publicationCoverPdf. (accessed: 12.05.2018).
19. *Dudek, M. (2015).* On the utilization of coal samples in direct carbon solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 271, p. 121–127.
20. *JE, Larminie & Dicks, Andrew. (2013).* *Fuel Cell System Explained*. Second edition. 433 p.

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Baikov I.R., Smorodova O.V., Kitaev S.V., Yerilin I.S. Temperature influence on internal reforming and methane direct oxidation in solid oxide fuel cells. *Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2018, Vol. 10, no. 4, pp. 120–137. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-120-137. (In Russian).



УДК 620.93

Автор: БАЙКОВ Игорь Равильевич, д-р техн. наук, проф., зав. каф. «Промышленная теплоэнергетика» факультета трубопроводного транспорта, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, д. 1, г. Уфа, Россия, 450064, E-mail: pte@rusoil.net;

Автор: СМОРОДОВА Ольга Викторовна, канд. техн. наук, доцент каф. «Промышленная теплоэнергетика» факультета трубопроводного транспорта, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, д. 1, г. Уфа, Россия, 450064, E-mail: olga_smorodova@mail.ru;

Автор: КИТАЕВ Сергей Владимирович, д-р техн. наук, доцент каф. «Транспорт и хранение нефти и газа» факультета трубопроводного транспорта, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, д. 1, г. Уфа, Россия, 450064, E-mail: svkitaev@mail.ru;

Автор: ЕРИЛИН Иван Сергеевич, магистрант каф. «Промышленная теплоэнергетика», факультета трубопроводного транспорта, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; ул. Космонавтов, д. 1, г. Уфа, Россия, 450064, E-mail: Ivanerilin@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВНУТРЕННИЙ РИФОРМИНГ И ПРЯМОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

Нанотехнологии в настоящее время – основной мегапроект в науке вообще и в энергетике в частности. По мнению экспертов современного научного мира, решить планетарные проблемы энергетики можно только с помощью комплекса конвергентных NBIC-технологий. Одним из направлений нанооптимизации процессов производства энергии является использование топливных элементов. Топливные элементы – источники электрической энергии, производящие минимальное количество парниковых газов за счет высокого КПД прямого преобразования химической энергии водорода, углеводородов и других типов топлива через электрохимическую реакцию окисления.

Наиболее перспективными типами топливных элементов для целей энергетики являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), их особенностями являются высокая температура работы и универсальность в используемых видах топлива. Высокая температура функционирования ТОТЭ влечет за собой как положительные, так и отрицательные аспекты, однако



однозначно выделить сколько-нибудь определенный интервал оптимальных температур для конкретного топливного элемента без проведения экспериментов крайне непросто. Обычно теоретическое описание температурного влияния на топливные элементы представляет собой описание известных фактов относительно одной или нескольких определенных конфигураций электролита-электродных систем, при этом не всегда понятно, какие из описанных свойств возможно экстраполировать на другие типы ТОТЭ с иными материалами электролита и электродов. В данной статье рассмотрено влияние температурных факторов на работу ТОТЭ с различными видами внутреннего риформинга метана, при этом полученные закономерности справедливы для любых типов систем, так как в процесс исследования не были вовлечены свойства конкретных материалов.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, внутренний риформинг, температура, осаждение углерода.

DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-120-137

МАШИНОЧИТАЕМАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СС-ЛИЦЕНЗИИ В МЕТАДАНЫХ СТАТЬИ (HTML-КОД):

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Temperature influence on internal reforming and methane direct oxidation in solid oxide fuel cells</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 4, pp. 120–137. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-120-137" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Baikov I.R., Smorodova O.V., Kitaev S.V., Yerilin I.S. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>. <br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2018/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-4-2018/</a>. <br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="svkitaev@mail.ru" rel="cc:morePermissions">svkitaev@mail.ru</a>.
```

Природный газ является одним из наиболее перспективных видов топлив для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в связи со своей распространенностью, простотой транспортировки и хранения, экологичностью по отношению к другим углеводородам [1].

Одна из основных проблем, сопровождающих использование метана для производства электрической энергии в топливных элементах,



является проблема деактивации анода ТОТЭ вследствие осаждения углерода [2, 4–12].

Протекание тех или иных реакций значительно зависит от параметров функционирования ТОТЭ. На рис. 1 приведена зависимость энергии Гиббса (ΔG_T^0 , кДж/моль) и константы равновесия (K_p) реакций образования углерода 1–3 (табл. 1) при различных температурах (T , К) изотермического процесса:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (1)$$

где ΔH_T^0 – энтальпия реакции в изотермическом процессе, кДж/моль;

ΔS_T^0 – энтропия реакции в изотермическом процессе, кДж/(моль·К);
 T – температура, К.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (2)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}, \quad (3)$$

где ΔH_{298}^0 – стандартная энтальпия реакции, кДж/моль;

ΔS_{298}^0 – стандартная энтропия реакции, Дж/(моль·К);

ΔC_p – разность суммы теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ, Дж/(моль·К).

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4, \quad (4)$$

где a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 – эмпирические коэффициенты [3].

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0 \times 1000}{RT}\right), \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Максимально возможный КПД топливного элемента, %, может быть рассчитан по формулам [4]:



$$\eta(LHV) = \frac{\Delta G^0_T}{\Delta H(LHV)_{298}} \times 100\%, \quad (6)$$

$$\eta(HHV) = \frac{\Delta G^0_T}{\Delta H(HHV)_{298}} \times 100\%, \quad (7)$$

где $\Delta H(LHV)_{298}$ – энтальпия химической реакции при выходе воды из топливного элемента в виде пара, кДж/моль;

$\Delta H(HHV)_{298}$ – энтальпия химической реакции при выходе воды из топливного элемента в виде жидкости, кДж/моль.

Таблица 1

Реакции образования углерода в процессе работы топливных элементов [2]

Номер реакции	Реакции в ТОТЭ	ΔH^0_{298}	ΔS^0_{298}
		кДж/моль	Дж/(моль·К)
(1)	$CH_4(\Gamma) \rightarrow C(\Gamma) + 2H_2(\Gamma)$	74,85	80,51
(2)	$2CO(\Gamma) \rightarrow C(\Gamma) + CO_2(\Gamma)$	-172,47	-175,67
(3)	$CO(\Gamma) + H_2(\Gamma) \rightarrow C(\Gamma) + H_2O(\Gamma)$	-131,30	-133,60

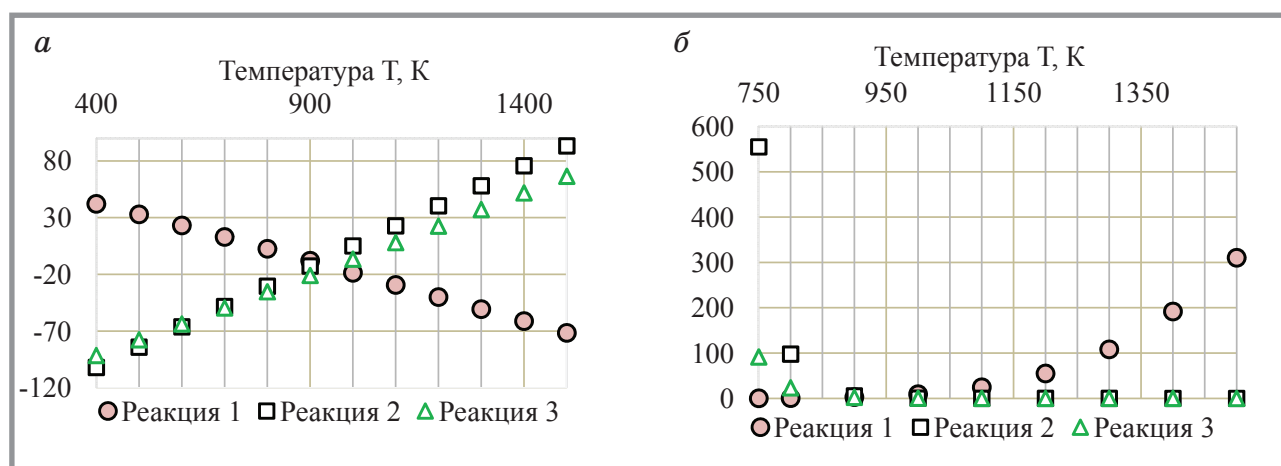


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса ΔG^0_T (кДж/моль) и константы равновесия K_p реакций образования углерода от температуры T (К): а – Энергия Гиббса, кДж/моль; б – Константа равновесия



Из рис. 1. следует, что при температурах функционирования ТОТЭ $T = 1000\text{--}1500\text{ К}$ преобладающей является реакция диссоциации метана на аноде, кроме того, с понижением температуры работы топливного элемента до значений $T = 1000\text{ К}$ равновесие будет смещаться в сторону реагентов. При дальнейшем понижении температуры будет наблюдаться стремительное увеличение образования углерода по реакциям 2, 3, что соответствует результатам, полученным в [1, 2, 4]. Однако при работе ТОТЭ на различных материалах анода сталкиваются с осаждением углерода по реакциям 2,3 и в не термодинамически благоприятной зоне для этих реакций в количестве, достаточном для значительного снижения эффективности [5, 6]. Данный факт объясняется недостаточной пористостью электрода, приводящей к застою продуктов реакции, и электролизу монооксида углерода [6].

Известно, что температура оказывает положительное влияние на уменьшение деградации анода топливного элемента под действием адсорбирующейся из топлива серы. Так, с увеличением температуры уменьшается концентрация адсорбирующейся серы и, соответственно, уменьшаются падения напряжения как на Ni/YSZ, так и на Ni/CGO анодах [7].

Для предотвращения образования углерода в процессе работы топливных элементов используют различные виды риформинга. Типы риформинга можно разделить на две группы: внешний и внутренний риформинг.

В случае внешнего риформинга метан предварительно преобразуется в водород или синтез-газ, которые уже окисляются в топливном элементе (табл. 2, реакции 4; 5). Наиболее эффективным путем использования метана в качестве топлива является процесс его прямого окисления (табл. 2, реакция 6), однако в данном случае неизбежно образование углерода по реакциям 1–3. На рис. 2, 3 представлены зависимости энтальпии, энергии Гиббса и максимального КПД топливного элемента от температуры при различных видах топлива, поступающих на анод ТОТЭ. Максимальный КПД топливного элемента в случае внутреннего риформинга будет находиться между кривыми для реакций 4, 5 и 6 (рис. 3) в связи с наличием промежуточных ступеней в реакции 6, которые будут влиять на эффективность процесса получения электроэнергии.

Внутренний риформинг характеризуется возможностью эффективного использования тепла, выделяющегося при экзотермической



Таблица 2

Реакции окисления при поступлении в ТОТЭ различных топлив

Номер реакции	Реакции в ТОТЭ	ΔH^0_{298}	ΔS^0_{298}
		кДж/моль	Дж/(моль·К)
(4)	$H_2(\text{г}) + \frac{1}{2}O_2(\text{г}) \rightarrow H_2O(\text{г})$	-241,82	-44,32
(5)	$CO(\text{г}) + H_2(\text{г}) + O_2(\text{г}) \rightarrow H_2O(\text{г}) + CO_2(\text{г})$	-524,82	-130,71
(6)	$CH_4(\text{г}) + 2O_2(\text{г}) \rightarrow CO_2(\text{г}) + 2H_2O(\text{г})$	-802,30	-5,24

реакции окисления топлива для нужд риформинга, отсутствием необходимости во внешнем риформере, упрощением общей структуры электрогенерирующей системы [4, 8, 9].

В то же время температура оказывает большее влияние на эффективность работы ТОТЭ именно при внутреннем риформинге, так как одной из основных причин, ограничивающих его использование, являются неравномерные температурные распределения по топливному элементу, которые приводят к значительным температурным напряжениям [4, 9–11].

В зависимости от вида химической реакции существуют: рифорфминг водяным паром, автотермический риформинг, углекислотный

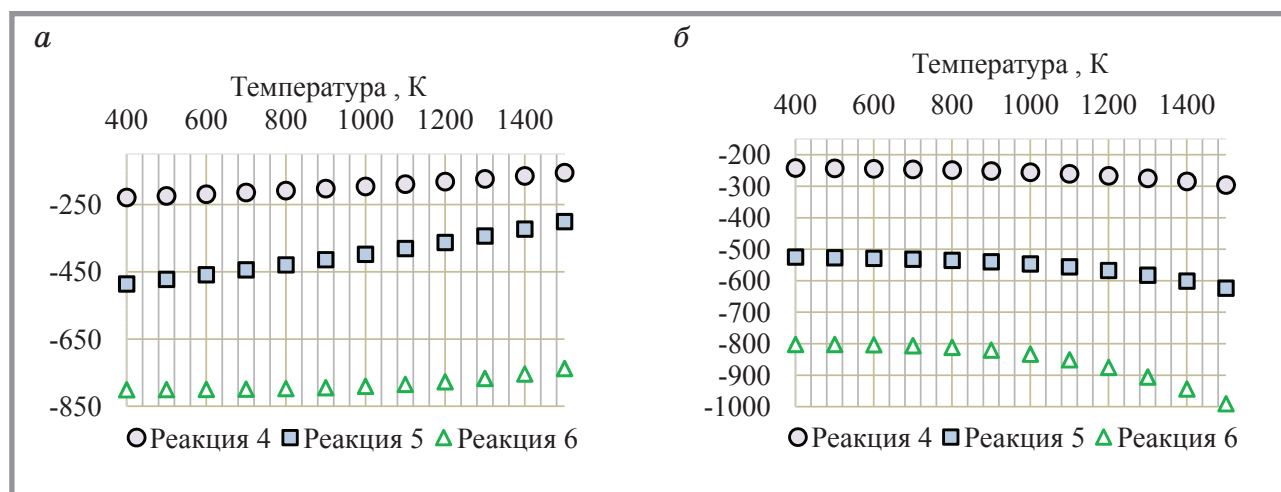


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса ΔG^0_T (кДж/моль) и энтальпии ΔH^0_T (кДж/моль) реакций окисления топлива от температуры T (К): а – Энергия Гиббса, кДж/моль; б – Энтальпия, кДж/моль



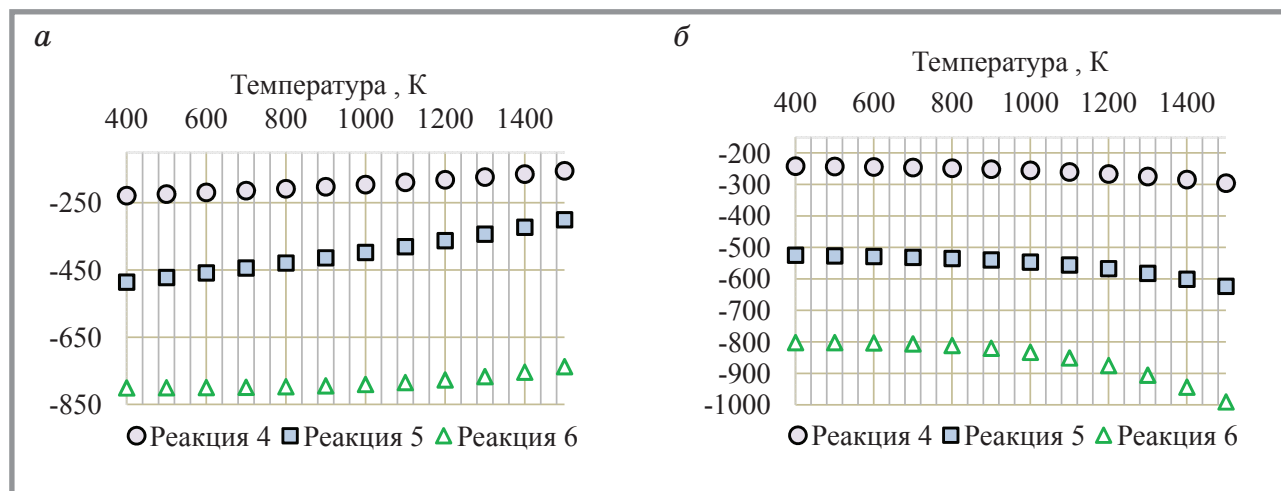


Рис. 3. Зависимость максимального КПД ТОТЭ по выработке электрической энергии $\eta(LHV)$ и $\eta(HHV)$ (%) при различных видах топлива от температуры T (К):
а – $\eta(LHV)$, %; б – $\eta(HHV)$, %

риформинг, частичное окисление [10]. В свою очередь, для целей внутреннего риформинга могут использоваться реакции с водяным паром, углекислотой и реакция частичного окисления (табл. 3).

В общем случае, паровой риформинг состоит из двух стадий: MSR и WGS реакций. Если воды при паровом риформинге достаточно для одновременного осуществления MSR и WGS реакций, то риформинг метана проходит в одну ступень с продуктами в виде водорода – DIR реакция. Если же воды недостаточно, то риформинг разбивается на две стадии [4].

ЭДС идеального топливного E_T , В без учета влияния парциальных давлений компонентов смеси можно оценить из выражения [4]:

$$E_T \approx \frac{-\Delta G_T^0}{NF}, \quad (8)$$

где $F = 9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль – константа Фарадея;
 N – число электронов в реакции.

В данном случае под ΔG_T^0 будем понимать изменение энергии Гиббса химической реакции окисления на аноде, то есть реакции, при которой и происходит отдача электронов. ЭДС идеального топливного элемента при различных видах риформинга одного моля метана представлена на рис. 4.



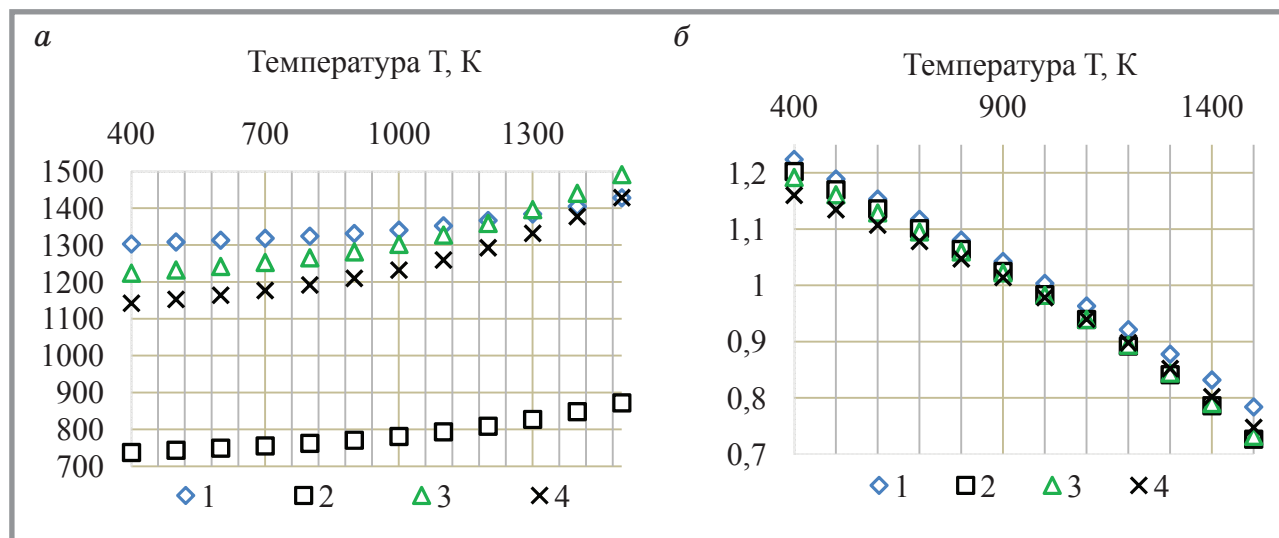
Таблица 3

Виды внутреннего риформинга метана

Тип риформинга	Реакции в ТОТЭ	ΔH^0_{298}	ΔS^0_{298}
		кДж/моль	Дж/(моль·К)
Паровой	$\begin{cases} CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 & \text{(MSR)} \\ CO + 3H_2 + 4O^{2-} \rightarrow 3H_2O + CO_2 + 8e^- \end{cases}$	206,15 -1008,45	214,11 -219,35
	или	<u>-802,3</u>	<u>-5,24</u>
	$\begin{cases} CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 & \text{(MSR)} \\ CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 & \text{(WGS)} \\ 4H_2 + 4O^{2-} \rightarrow 4H_2O + 8e^- \end{cases}$	206,15 -41,17 -967,28	214,11 -42,07 -177,28
	или	<u>-802,3</u>	<u>-5,24</u>
	$\begin{cases} CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 & \text{(DIR)} \\ 4H_2 + 4O^{2-} \rightarrow 4H_2O + 8e^- \end{cases}$	164,98 -967,28	172,04 -177,28
		<u>-802,3</u>	<u>-5,24</u>
Углекислотный	$\begin{cases} CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 & \text{(DR)} \\ 2CO + 2H_2 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 2CO_2 + 8e^- \end{cases}$	247,32 -1049,62	256,18 -261,42
		<u>-802,3</u>	<u>-5,24</u>
Паро-углекислотный	$\begin{cases} CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 & \text{(DR)} \\ 2CO + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2 & \text{(WGS)} \\ 4H_2 + 4O^{2-} \rightarrow 4H_2O + 8e^- \end{cases}$	247,32 -82,34 -967,28	256,18 -84,14 -177,28
		<u>-802,3</u>	<u>-5,24</u>
Частичное окисление	$\begin{cases} CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2 & \text{(POX)} \\ CO + 2H_2 + 3O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 6e^- \end{cases}$	-35,67 -766,63	169,79 -175,03
		<u>-802,3</u>	<u>-5,24</u>

Однако, важно отметить, что несмотря на то, что ЭДС для идеального топливного элемента выше при более низких температурах, ЭДС реального топливного элемента обычно растет с повышением температуры. Данное обстоятельство объясняется снижением падения напряжения на необратимость с ростом температуры [12, 13].





1 – углекислотный, 2 – частичное окисление, 3 – MSR, 4 – DIR

1 – углекислотный, 2 – частичное окисление, 3 – MSR, 4 – DIR

Рис. 4. а – абсолютная разница между энтальпиями $|\Delta H^0_T|$ (кДж/моль) реакций внутреннего риформинга и окисления топлива в ТОТЭ, б – ЭДС идеального топливного элемента при различных видах риформинга E (В)

Причинами температурных напряжений при внутреннем риформинге являются качественно различные тепловые эффекты реакций в ТОТЭ (табл. 3 и рис. 5) в совокупности с различными скоростями реакций [14]. Хотя вопрос механизмов реакций риформинга остается открытым и на данный момент не существует единой теории процессов кинетики внутреннего риформинга в ТОТЭ [14], из имеющихся данных можно заключить, что частичное окисление метана рассматривается как более быстрая реакция, нежели MSR [15]. WGS реакция является значительно более быстрой по сравнению с MSR [11, 16]. Кроме того, из уравнения Аррениуса известна следующая зависимость скорости реакции r , моль/м³·с от температуры:

$$r = \exp(-E_a/RT), \quad (9)$$

где E_a – энергия активации, Дж/моль.

Одним из основных преимуществ ТОТЭ является возможность использовать различные виды топлива без изменения структуры топлив-



ного элемента. Так, в [17] приводится пример использования бурого угля в качестве топлива для топливного элемента со стандартными материалами анода (GDC), катода (GDC) и электролита (YSZ). Данный факт позволяет без остановки технологического процесса уменьшить содержание осажденного углерода в топливном элементе.

Таблица 4

Реакции регенерации после осаждения углерода

Номер реакции	Реакции в ТОТЭ	ΔH_{298}^0	ΔS_{298}^0
		кДж/моль	Дж/(моль·К)
(7)	$C(\Gamma) + 2H_2(\Gamma) \rightarrow CH_4(\Gamma)$	-110,52	89,28
(8)	$C(\Gamma) + CO_2(\Gamma) \rightarrow 2CO(\Gamma)$	-393,51	105,41
(9)	$C(\Gamma) + H_2O(\Gamma) \rightarrow CO(\Gamma) + H_2(\Gamma)$	172,47	175,67
(10)	$C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e^-$	-74,85	-80,51
(11)	$C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$	131,30	133,60

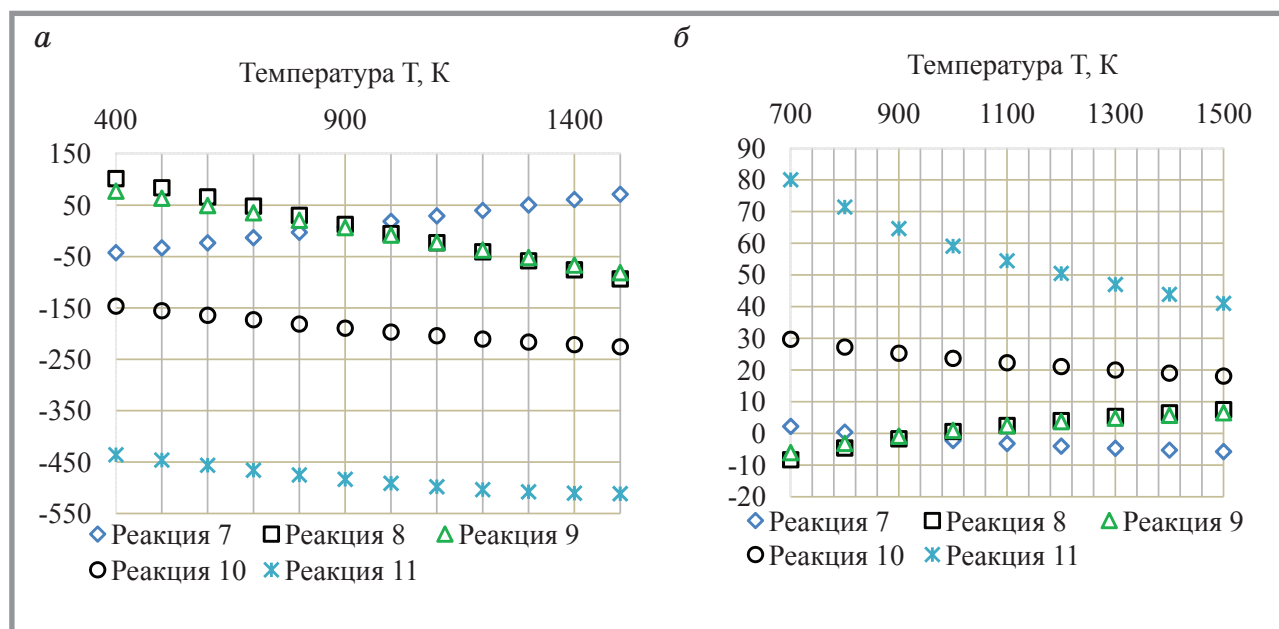


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса ΔG_T^0 , кДж/моль и логарифма константы равновесия $\ln(K_p)$ реакций удаления углерода от температуры T , К: а – энергия Гиббса ΔG_T^0 , кДж/моль; б – логарифм константы равновесия $\ln(K_p)$



В частности, осажденный углерод может быть электрохимически окислен по реакциям 10, 11 [18]. Кроме того, возможно удаление углерода по реакции 8 [19], а также по реакциям 7 и 9 [20] (табл. 4), которые по своей сути являются обращенными реакциями (1–3). Зависимость энергии Гиббса и логарифма константы равновесия реакций (7–11) от температуры представлена на рис. 5.

Выводы

1. Наименьшее осаждение углерода при отсутствии риформинга ожидается в области температур 900–1100°C.

2. С увеличением температуры функционирования топливного элемента его КПД снижается; наименьшее снижение КПД наблюдается при прямом окислении метана на аноде.

3. Наименьшие температурные напряжения в структуре топливного элемента при прочих равных условиях будут возникать при применении внутреннего риформинга частичным окислением метана. Данное обстоятельство связано с минимальной по сравнению с другими видами внутреннего риформинга разностью энтальпий эндотермической реакции риформинга и экзотермической реакцией окисления (при температуре 1100°C отношение разности энтальпий реакций составляет 1,6).

4. Температурные напряжения в топливном элементе будут возрастать с ростом температуры, это связано с увеличением разности энтальпий реакций риформинга и окисления.

5. Температура влияет в одинаковой степени на ЭДС идеального топливного элемента, независимо от типа применяемого внутреннего риформинга.

6. Термодинамически возможна регенерация высокотемпературных топливных элементов следующими способами:

- прекращением подачи метана и понижением температуры для создания условий прямого окисления углерода, осажденного на аноде;
- прекращением поступления метана и подачей водяного пара или водорода.



Библиографический список:

1. *Mac Kinnon, M., Brouwer, J., & Samuelsen, S. (2018).* The role of natural gas and its infrastructure in mitigating greenhouse gas emissions, improving regional air quality, and renewable resource integration. *Progress in Energy and Combustion Science*, 64, 1–254. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128517300680>. (дата обращения: 12.05.2018).
2. *Boldrin, Paul & Ruiz-Trejo, E & Mermelstein, Joshua & Bermúdez, J.M. & Ramirez Reina, Tomas & P. Brandon, Nigel. (2016).* Strategies for Carbon and Sulfur Tolerant Solid Oxide Fuel Cell Materials, Incorporating Lessons from Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*. 116. 10.1021/acs.chemrev.6b00284. URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.6b00284>. (дата обращения: 12.05.2018).
3. *Matsoukas T. (2012).* Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics. Prentice Hall, – 570 p.
4. *Tsang-I Tsai. (2015).* Carbon formation in solid oxide fuel cells during internal reforming and anode off-gas recirculation. A thesis submitted to The University of Birmingham for the degree of Doctor Of Philosophy. – 224 p. URL: <http://etheses.bham.ac.uk/6199/1/Tsai15PhD.pdf>. (дата обращения: 12.05.2018).
5. *Delgado, Karla H.; Maier, Lubow; Tischer, Steffen; Zellner, Alexander; Stotz, Henning; Deutschmann, Olaf. (2015).* Surface Reaction Kinetics of Steam- and CO₂-Reforming as Well as Oxidation of Methane over Nickel-Based Catalysts. *Catalysts* 5, no. 2: 871-904. URL: <http://www.mdpi.com/2073-4344/5/2/871/htm>. (дата обращения: 12.05.2018).
6. *Skaftø, T., Blennow, P., Hjelm, J., & Graves, C. (2018).* Carbon deposition and sulfur poisoning during CO₂ electrolysis in nickel-based solid oxide cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 373, 54–60. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775317314593>. (дата обращения: 12.05.2018).
7. *Riegraf, M., Yurkiv, V., Costa, R., Schiller, G., & Friedrich, K. (2017).* Evaluation of the Effect of Sulfur on the Performance of Nickel/Gadolinium-Doped Ceria Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *ChemSusChem (Electronic) Chemistry and Sustainability, Energy & Materials*, 10(3), 587–599. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cssc.201601320>. (дата обращения: 12.05.2018).
8. *Vladislav Dubovisk. (2014).* Study of carbon contamination in Solid Oxide Cells. A thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy and the Diploma of Imperial College London. – 173 p. URL: https://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:zpToDPYIIa4J:scholar.google.com/&hl=en&as_sdt=0,5. (дата обращения: 12.05.2018).



9. *Lee, D., Myung, J., Tan, J., Hyun, S., Irvine, J., Kim, J., & Moon, J.* (2017). Direct methane solid oxide fuel cells based on catalytic partial oxidation enabling complete coking tolerance of Ni-based anodes. *Journal of Power Sources*, 345, 30-40. URL: http://nfml.yonsei.ac.kr/gnuboard4/data/file/publication/2776907207_fMDхаKFR_2.Direct_methane_solid_oxide.pdf. (дата обращения: 12.05.2018).
10. *Jakub Kupecki, Konrad Motylinski, Jaroslaw Milewski.* (2017). Dynamic Modelling of the Direct Internal Reforming (DIR) of Methane in 60-cell Stack with Electrolyte Supported Cells, *Energy Procedia*, Volume 105, Pages 1700–1705. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610217305982>. (дата обращения: 12.05.2018).
11. *Sivaprakash Sengodan, Rong Lan, John Humphreys, Dongwei Du, Wei Xu, Huanting Wang, Shanwen Tao.* (2018). Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 82, Part 1, Pages 761–780. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117313230>. (дата обращения: 12.05.2018).
12. *Zhao, F., & Virkar, A.* (2005). Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters. *Journal of Power Sources*, 141(1), 79-95. URL: https://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/30896780/12368523.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1526141367&Signature=NuPyIVqOuq7UmygGdc6sPYy0YnI%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DDependence_of_polarization_in_anode-supp.pdf. (дата обращения: 12.05.2018).
13. *Abir Yahyaa, Domenico Ferrerob, Hacem Dhahria, Pierluigi Leoneb, Khalifa Slimic, Massimo Santarelli.* (2018). Electrochemical performance of solid oxide fuel cell: Experimental study and calibrated model. *Energy*, 142, 932–943. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544217317930>. (дата обращения: 12.05.2018).
14. *Thallam Thattai, A., van Biert, L., & Aravind, P.* (2017). On direct internal methane steam reforming kinetics in operating solid oxide fuel cells with nickel-ceria anodes. *Journal of Power Sources*, 370, 71–86. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775317313101>. (дата обращения: 12.05.2018).
15. *Chaubey, R., Sahu, S., James, O., & Maity, S.* (2013). A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 443–462.
16. *K. Tseronis, I.S. Fragkopoulos, I. Bonis, C. Theodoropoulos.* (2016). Detailed Multi-dimensional Modeling of Direct Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel Cells*. Volume 16, Issue 3, Pages 294–312. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/fuce.201500113>. (дата обращения: 12.05.2018).
17. *Rady, A., Giddey, S., Kulkarni, A., Badwal, S., Bhattacharya, S., & Ladewig, B.* (2014). Direct carbon fuel cell operation on brown coal. *Applied Energy*, 120, 56–64.



18. *Yong Jiao, Liqin Zhang, Wenting An, Wei Zhou, Yujing Sha, Zongping Shao, Jianping Bai, Si-Dian Li.* (2016). Controlled deposition and utilization of carbon on Ni-YSZ anodes of SOFCs operating on dry methane. *Energy*, Volume 113, Pages 432–443. URL: https://www.researchgate.net/publication/305682968_Controlled_deposition_and_utilization_of_carbon_on_Ni-YSZ_anodes_of_SOFCs_operating_on_dry_methane?enrichId=rgreq-96d666aefe28c10e063b6eb6db7285dc-XXX&enrichSource=Y292ZXJQYWdlOzM-wNTY4Mjk2ODtBUzozODg2NDI5MDExMTg5NzZAMTQ2OTY3MTA5NzAyNA%3D%3D&el=1_x_2&_esc=publicationCoverPdf. (дата обращения: 12.05.2018).
19. *Dudek, M.* (2015). On the utilization of coal samples in direct carbon solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 271, 121–127.
20. *JE, Larminie & Dicks, Andrew.* (2013). *Fuel Cell System Explained*. Second edition. – 433 Pages.

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

**ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ
ПРОСИМ ДЕЛАТЬ ВИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

Байков И.Р., Смородова О.В., Китаев С.В., Ерилин И.С. Влияние температуры на внутренний риформинг и прямое окисление метана в твердооксидных топливных элементах / Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 4. – С. 120–137. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-120-137](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-120-137).

DEAR COLLEAGUES!

THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:

Baikov I.R., Smorodova O.V., Kitaev S.V., Yerilin I.S. Temperature influence on internal reforming and methane direct oxidation in solid oxide fuel cells. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2018, Vol. 10, no. 4, pp. 120–137. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-120-137](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-120-137). (In Russian).

**Контактная
информация:**

Китаев Сергей Владимирович
e-mail: svkitaev@mail.ru
тел.: +7 917-409-33-96

