

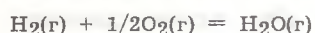
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРОВ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В КАЧЕСТВЕ ТОПЛИВА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

© Г.И.Новиков, Н.М.Гаманович

УДК 621.352.6

Проведено исследование процесса окисления паров этилового спирта на твердом электролите состава $0.9 \text{ ZrO}_2 \cdot 0.1 \text{ Y}_2\text{O}_3$ с платиновым электродом при температуре 770—1170 К.

Высокотемпературные топливные элементы с твердым керамическим электролитом (ВТТЭ), топливом в которых служит водород, а окислителем — кислород воздуха, известны и описаны давно [1, 2]. Для процесса



энергия Гиббса

$$\Delta G_T^0 = -241800 - T \cdot 44.3 \text{ (Дж)}.$$

Тогда стандартная разность потенциалов ВТТЭ

$$\Delta \varphi_T^0 = \frac{241800 + T \cdot 44.3}{2 \cdot 96487}$$

для температур 1000, 1200 и 1400 К получается равной соответственно 1.02, 0.98 и 0.93 В. Такие показатели не являются лучшими на фоне других видов топлива, поэтому водород для автономных источников тока не удобен, и приведенные показатели следует рассматривать лишь как реперные.

Использование в качестве топлива природного газа можно проиллюстрировать на примере метана:



$$\Delta G_T^0 = -802000 + T \cdot 4.0 \text{ (Дж)},$$

откуда разность потенциалов ВТТЭ

$$\Delta \varphi_T^0 = \frac{802000 - T \cdot 4.0}{8 \cdot 96487}$$

из-за малого значения энтропийного члена $T\Delta S^0 \approx T \cdot 4.0$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) для температур

1000—1400 К может быть принята неизменной: $\Delta \varphi_{1000-1400}^0 \approx 1.03$ В, что в 1.05 раза меньше, чем в случае водорода. Однако метан — трудносжижаемый газ и так же неудобен в качестве топлива, как и водород. Кроме того, при высоких температурах метан разлагается с образованием углерода



$$\Delta G_T^0 = 76850 - 80.5T \text{ (Дж)}.$$

причем значения

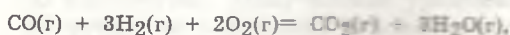
$$\lg K_p = \frac{-76850 + 80.5T}{19.14T}$$

для температур 1000, 1200 и 1400 К составляют 0.2, 0.85 и 1.35 соответственно, т.е. углевывделение на рабочих поверхностях ВТТЭ должно приводить (и приводит) к прекращению подачи топлива и окислителя к электролиту и связанной с этим работы ВТТЭ.

Чтобы не допустить опасного для работы ВТТЭ процесса науглероживания, применяют дополнительное введение в топливный газ водяного пара, в результате чего идет частичная или полная конверсия метана



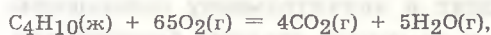
Образовавшийся синтез-газ уменьшает, но до конца не снимает проблему углевывделения. Синтез-газ в качестве топлива:



$$\varphi_T^0 = \frac{1008400 - T \cdot 219.4}{8 \cdot 96487}$$

может дать в ВТТЭ следующие разности потенциалов: $\Delta\varphi_{1000}^0=1.02$, $\Delta\varphi_{1200}^0=0.9$ и $\Delta\varphi_{1400}^0=0.91$ В. При сравнении этих результатов с вышеприведенными для CH_4 ($\Delta\varphi_{1000-1400}^0=1.03$ В) видно, что заметной разницы между ними нет, а тенденция к науглероживанию у синтез-газа, безусловно, остается, хотя и уменьшается. Однако необходимость предварительной конверсии метана водяным паром создает определенные трудности, и энергетические и технические, тем более что оба восстановителя в синтез-газе — CO и 3H_2 могут кинетически окисляться одновременно. Так, если быстрее будет окисляться водород, то избыточный CO может начать диспропорционировать с выделением сажистого угля.

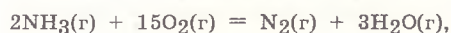
Интересным является использование в качестве ВТТЭ бензиновых паров. Поскольку состав бензина сложен и энергетический расчет, подобный вышеприведенному, для него усложняется, рассмотрим в качестве модельного топлива углеводород бутан C_4H_{10} :



$$\Delta G_T^0 = -2900000 - T \cdot 344.4 \text{ (Дж)}.$$

Расчет $\Delta\varphi_T^0$ для этой реакции дает результаты ($\Delta\varphi_{1000}^0=1.29$, $\Delta\varphi_{1200}^0=1.32$, $\Delta\varphi_{1400}^0=1.34$ В), более высокие, чем в случае использования метана, однако тенденция к науглероживанию по сравнению с метаном усиливается.

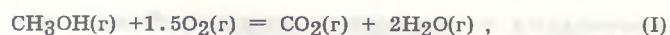
С учетом изложенного выше мы пришли к выводу о необходимости замены углеводородного топлива на другие виды, или не содержащие углерода, или содержащие в своем составе кислород. В качестве первого был рассмотрен аммиак:



$$\Delta G_T^0 = -633000 - T \cdot 65.3 \text{ (Дж)},$$

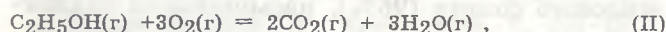
для которого $\Delta\varphi_{1000}^0=1.22$, $\Delta\varphi_{1200}^0=1.24$, $\Delta\varphi_{1400}^0=1.26$ В.

Рассчитанные значения $\Delta\varphi_T^0$, как и следовало ожидать, занимают в этом примере промежуточное положение между водородом и метаном, но аммиак дорог и требует ожижения, что затрудняет его использование. Лучшие результаты можно ожидать при применении гидразина. Однако одним из наиболее распространенных, доступных и удобных видов топлива следует считать спирты, в первую очередь метиловый (I), этиловый (II) и пропиловый (III):



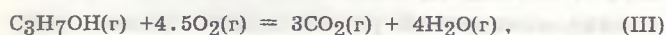
$$\Delta G_T^0 = -675900 - T \cdot 43.9 \text{ (Дж)},$$

$$\Delta\varphi_{1000}^0=1.26, \Delta\varphi_{1200}^0=1.27, \Delta\varphi_{1400}^0=1.28 \text{ В};$$



$$\Delta G_T^0 = -1277000 - T \cdot 96.5 \text{ (Дж)},$$

$$\Delta\varphi_{1000}^0=1.19, \Delta\varphi_{1200}^0=1.20, \Delta\varphi_{1400}^0=1.22 \text{ В};$$



$$\Delta G_T^0 = -1887300 - T \cdot 155.7 \text{ (Дж)},$$

$$\Delta\varphi_{1000}^0=1.18, \Delta\varphi_{1200}^0=1.9, \Delta\varphi_{1400}^0=1.21 \text{ В};$$

Лучшие результаты при сравнении схем (I)—(III) дает метиловый спирт, но с учетом оптимальной летучести, относительной безопасности и дешевизны, а также возможности использования спирта-сырца оптимальным следует считать использование схемы (II). Поэтому ниже приведены результаты проведенного исследования работы ВТТЭ с использованием топлива — этилового спирта и кислорода в качестве окислителя.

Экспериментальная часть

Исследование проводили на керамических элементах состава $0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{Y}_2\text{O}_3$. Элементы трубчатой формы с небольшими уширениями и утолщениями на концах и толщиной стенки 0.45 мм готовили по методике, изложенной в работах [3, 4]. На элементы наносили платиновую газодиффузионную пасту, приготовленную из платинохлороводородной кислоты, нитрата циркония(IV) и хлорида иттрия(III) по методике, разработанной и утвержденной в ИАЭ им. И.В.Курчатова. Вжигание электродов проводили при 1370 К с выдержкой не менее 1 ч. После вжигания электроды активировали путем пропитки их насыщенными водными растворами: со стороны анода нитратом празеодима и со стороны катода нитратом церия с последующей сушкой и прокаливанием до 870 К. К электродам приваривали платиновые токоотводы.

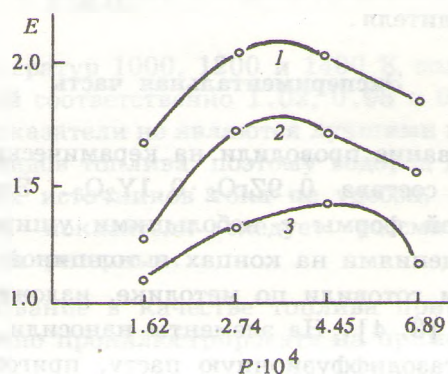
Такой топливный элемент, состоящий из двух электрохимических ячеек, соединенных последовательно, с общей рабочей поверхностью 6 см², нанесенными электродами, приваренными то-

коотводами и газоподводящими трубками, помещали в кварцевую трубу с электронагревателем, закрытую с концов газовыми коллекторами.

В качестве топливного газа использовали пар этилового спирта (96%), насыщающий баллонный азот газ-носитель. Насыщение проводили в блоке предварительной подготовки топлива посредством барботажа азота через нагретый этиловый спирт. Давление насыщенного пара спирта оптимизировалось по максимальной величине измеренной разности потенциалов топливного элемента электрохимического окисления этилового спирта и составляло 2.05 В при температуре ВТТЭ 1170 К (см. рисунок). Давление насыщенного пара этилового спирта в интервале 313—343 К описывается уравнением [5]

$$\lg P = -2245/T + 11.387,$$

расчет по которому для температур 313, 323, 333 и 343 К дает значение давлений соответственно $1.62 \cdot 10^{-4}$, $2.74 \cdot 10^{-4}$, $4.45 \cdot 10^{-4}$ и $6.89 \cdot 10^{-4}$ Па.



Разность потенциалов E (В) топливного элемента при различном насыщении азота парами этилового спирта.

P — давление насыщенного пара этилового спирта (Па).

Температура (К): 1 — 1170, 2 — 1070, 3 — 970.

$E_{\max}$ (В): 1 — 2.05, 2 — 1.73, 3 — 1.45.

Насыщенный паром этилового спирта азот подавался на анод топливного элемента под избыточным давлением $2.0 \cdot 10^{-4}$ Па. Отсюда следует, что парциальное давление азота при указанном насыщении парами спирта составляло $1.05 \cdot 10^5$, $9.4 \cdot 10^4$, $7.69 \cdot 10^4$ и $5.26 \cdot 10^4$ Па соответственно.

Окислителем служил баллонный кислород, подаваемый на катод топливного элемента под избыточным давлением около $3.03 \cdot 10^4$ Па.

Измерение электрохимических величин (разность потенциалов E , напряжение V и сила тока I) проводили в пределах 770—1170 К при постоянном нагрузочном сопротивлении $R = 1000$ Ом (см. таблицу). Измеренные величины $E = 2.05$ В и $I = 1.90$ мА сопоставили с величинами E и I , полученными на аналогичной установке при электрохимическом окислении природного газа ($E = 1.07$ В и $I = 0.50$ мА при $S_{\text{раб}} = 3$ см² и $R = 2200$ Ом) [4]. При длительной (100—200 ч) и устойчивой работе топливного элемента и использовании в качестве топлива паров этилового спирта науглероживание топливного электрода полностью отсутствует. Это дает возможность не проводить термохимической конверсии топлива, как и в случае применения смеси природного газа с водяным паром, причем эта конверсия без катализаторов, как известно, должным образом не идет. Следует отметить, что использование конвертированной смеси усложняет конструкцию топливного элемента, приводит к значительному повышению энергозатрат и ухудшает технику безопасности при эксплуатации ВТТЭ.

Результат измерений разности потенциалов E , напряжения V и силы тока I на платиновом электроде
Два последовательно соединенных элемента $R = 1000$ Ом

T (К)	$E_{\max}$ (В)	V (В)	I (мА)
770	0.55	0.50	0.40
870	0.85	0.75	0.68
970	1.45	1.40	1.16
1070	1.73	1.65	1.48
1170	2.05	1.95	1.90

Отсутствие науглероживания электрода и связанная с этим устойчивость работы топливного элемента в течение длительного времени, а также близкие к расчетным энергетические характеристики дают возможность сделать вывод о перспективности применения этилового спирта (и других спиртов) в качестве топлива для ВТТЭ.

Выводы

1. Проведен термодинамический анализ возможности использования различных видов топ-

лива, наиболее перспективных для применения в ВТТЭ, и сделан вывод о существенном преимуществе спиртов по сравнению с углеводородами.

2. Проведено электрохимическое исследование процесса окисления паров этилового спирта на твердом электролите состава $0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{Y}_2\text{O}_3$ с платиновым электродом при температурах 770–1170 К. Получены значения разности потенциалов $E_{\text{max}}=2.05$ В при 1170 К, близкие к расчетным.

Список литературы

- [1] Давтян О.К. Проблемы непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. М.; Л.: Химия, 1947.
- [2] Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. С. 293–297.
- [3] Новиков Г.И., Чиркун И.Э., Гаманович Н.М. и др. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 6. С. 41–43.
- [4] Гаманович Н.М., Новиков Г.И. // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1995. № 4. С. 5–7.
- [5] Справочник химика. Т. 1. М.; Л.: Химия, 1966.