

## ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕЗ-ГАЗА С ПОМОЩЬЮ ТВЕРДООКСИДНОГО СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА С УЧАСТИЕМ МЕТАНА\*

**Я. Ванг<sup>1</sup>, Т. Луу<sup>1,3</sup>, Л. Лей<sup>2</sup>, Ф. Чен<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт энергетического машиностроения, Университет Ухань  
Хубэй, 430072, Китай  
e-mail: pmewy@whu.edu.cn

<sup>2</sup>Факультет машиностроения, Университет Южной Каролины, США  
Колумбия, SC, 29208, США  
liu\_tong@whu.edu.cn, chenfa@csc.sc.edu

<sup>3</sup>Университет Ухань  
Сучжоу, Цзянсу, 215123, Китай

doi: 10.15518/isjaee.2019.28-33.049-062

Заключение совета рецензентов: 28.10.19 Заключение совета экспертов: 01.11.19 Принято к публикации: 07.11.19

### Тезисы

- Для производства синтетического газа проведен совместный электролиз пара/CO<sub>2</sub> с участием CH<sub>4</sub>.
- Заменой в анодной атмосфере воздуха на CH<sub>4</sub> уменьшен потенциал Нернста.
- В условиях 850 °С и 0,3 В получена плотность тока –242 мА/см<sup>-2</sup>.
- Созданием соответствующих рабочих условий можно получить высококачественный синтетический газ.

В статье рассматривался процесс совместного высокотемпературного электролиза (ВТЭ) пара и CO<sub>2</sub> с использованием метана, протекающий на симметричных SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC ячейках с выделением высококачественного синтетического газа (синтез-газ – смесь H<sub>2</sub> и CO). В режиме электролиза с участием метана был оценен потенциал Нернста для твердооксидных элементов, при этом его значение уменьшалось практически на порядок за счет замены воздуха на метан в анодной атмосфере. При 800 °С напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) составило 0,06 В, а при 850 °С и 0,3 В значение плотности тока электролиза было равно 242 мА/см<sup>-2</sup>. С помощью модели химического равновесия совместного электролиза и программного обеспечения HSC установлено влияние рабочих условий на химический состав продуктов. Так, обеспечивая соответствующие рабочие условия, на обеих сторонах электрода можно получить высококачественный синтез-газ высокой степени конверсии CO<sub>2</sub> в CO и обладающий идеальным молярным соотношением H<sub>2</sub>/CO на уровне 2. В условиях 850 °С и –120 мА/см<sup>-2</sup> отмечено незначительное колебание краткосрочного напряжения элемента ниже 0,05 В, при этом на аноде SFM-SDC вследствие низкого соотношения O<sup>2-</sup>/CH<sub>4</sub> осаждается углерод.

Ключевые слова: твердооксидный элемент совместного электролиза; производство синтез-газа; феррит стронция, легированный молибденом; модель химического равновесия совместного электролиза.

## METHANE ASSISTED SOLID OXIDE CO-ELECTROLYSIS PROCESS FOR SYNGAS PRODUCTION

**Yao Wang<sup>a</sup>, Tong Liu<sup>a,c</sup>, Libin Lei<sup>b</sup>, Fanglin Chen<sup>b</sup>**

\* Ванг Я., Луу Т., Лей Л., Чен Ф. Производство синтез-газа с помощью твердооксидного совместного электролиза с участием метана // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;28-33:49-62.

Ранее публиковалась: Journal of Power Sources, 2017;344:119-127.  
0378-7753/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

<sup>a</sup>School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University  
Wuhan, Hubei, 430072, China  
e-mail: pmewy@whu.edu.cn

<sup>b</sup>Department of Mechanical Engineering, University of South Carolina  
Columbia, SC, 29208, USA  
e-mail: liu\_tong@whu.edu.cn, chenfa@cec.sc.edu

<sup>c</sup>Suzhou Institute of Wuhan University  
Suzhou, Jiangsu 215123, China

doi: 10.15518/isjaee.2019.28-33.049-062

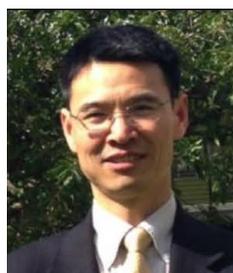
Referred 28 October 2019 Received in revised form 1 November 2019 Accepted 7 November 2019

## Highlights

- CH<sub>4</sub> assisted steam/CO<sub>2</sub> co-electrolysis process is performed for syngas production.
- The Nernst potential is reduced via substituting the anode gas from air to CH<sub>4</sub>.
- An electrolysis current density of  $-242 \text{ mAcm}^{-2}$  is achieved at 850 °C and 0.3 V.
- High quality syngas could be produced by adjusting appropriate operating conditions.

In this study, methane assisted high temperature steam/CO<sub>2</sub> co-electrolysis process is performed on symmetrical cells with a configuration of SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC to produce high-quality synthesis gas (syngas, a mixture of H<sub>2</sub> and CO). The Nernst potential has been evaluated for solid oxide cells in the methane assisted mode, which is reduced by nearly one order of magnitude through substituting the anode atmosphere from air to methane. The open circuit voltage (OCV) is  $-0.06 \text{ V}$  at 800 °C, and an electrolysis current density of  $-242 \text{ mAcm}^{-2}$  has been obtained at 850 °C and 0.3 V. Effects of operating conditions on products composition have been revealed by using the chemical equilibrium co-electrolysis model and HSC software. High-quality syngas with high conversion rate of CO<sub>2</sub> to CO as well as ideal H<sub>2</sub>/CO molar ratio of 2 could be achieved in both electrode sides by adjusting appropriate operating conditions. The short-term cell voltage is slightly fluctuant less than 0.05 V at 850 °C and  $-120 \text{ mAcm}^{-2}$ , in which condition carbon deposition has been observed in the SFM-SDC anode due to the low O<sup>2-</sup>/CH<sub>4</sub> ratio.

Keywords: solid oxide co-electrolysis cell; synthesis gas production; molybdenum doped strontium ferrite; chemical equilibrium co-electrolysis model.



Фанглин Чен  
Fanglin (Frank) Chen

**Сведения об авторе:** д-р наук, профессор кафедры машиностроения, Университет Южной Каролины.

**Образование:** бакалавр в области химии, Университет Аньхой, Китай (1992 г.); магистр в области материаловедения и инженерии, Университет науки и техники Китая (1995 г.); д-р наук в области материаловедения и инженерии, Технологический институт Джорджии (2001 г.).

**Область научных исследований:** материаловедение; производство синтез-газа.

**Публикации:** около 200.

**Information about the author:** Ph.D., Professor, Department of Mechanical Engineering, University of South Carolina.

**Education:** B.S. in Chemistry, Anhui University, China, 1992; M.S. in Materials Science and Engineering, Univ. of Science and Technology of China, 1995; Ph.D. in Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, 2001.

**Research interests:** materials science; hydrogen; synthesis gas production.

**Publication:** about 200.

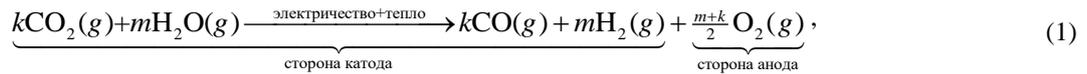
## 1. Введение

Сегодня мы наблюдаем, как рост мирового промышленного производства вылился в неуклонно растущий спрос на ископаемые виды топлива, такие как бензин и дизельное топливо, а сжигание ископаемого топлива привело к значительному увеличению объема выбросов CO<sub>2</sub>, что послужило причиной глобального потепления и климатических изменений. Таким образом, сегодня для решения актуальных проблем дефицита энергии и экологической безопас-

ности, необходимо найти и разработать альтернативу легким ископаемым видам топлива.

Твердооксидный элемент совместного электролиза пара и CO<sub>2</sub> представляет собой эффективный чистый накопитель энергии для расщепления пара и CO<sub>2</sub> с целью получения синтетического газа (синтез-газ, смесь CO и H<sub>2</sub>), который можно использовать в дальнейшем как исходное сырье в процессе синтеза Фишера – Тропша ( $\Phi$ -T) при производстве жидких видов топлива для энергоносителя будущего [1–5].

Общую реакцию процесса совместного электролиза пара и CO<sub>2</sub> можно записать следующим образом:



где  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , получая электроны из внешней цепи, выделяют  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ , а также ионы кислорода на стороне катода. Затем под действием электрической нагрузки ионы кислорода перекачиваются со стороны катода на сторону анода для получения  $\text{O}_2$ . Для предотвращения окисления  $\text{Ni}$  до  $\text{NiO}$ , влекущего за собой потерю функциональных способностей водородного электрода, в газ на входе твердооксидного элемента на основе  $\text{Ni}$  вводится порция восстановительного газа, например,  $\text{H}_2$  или  $\text{CO}$  [6]. При этом введенный  $\text{H}_2$  может также вызывать обратную реакцию сдвига водяного газа (ОРСВГ) ( $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ ), сдвига в положительном направлении, что ведет к повышению степени конверсии  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$ . Кроме того,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  являются доминирующими компонентами продуктов совместного электролиза, что позволяет избежать дополнительной сепарации газа.

Поэтому во всем мире в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), работающих на никелевых катодах, в качестве газа-носителя используются  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Как известно, ТОТЭ представляет собой ячейку для концентрации кислорода, где восстановительная среда в катодной части и воздушная окружающая среда в анодной части создают существенную разницу парциального давления кислорода. В результате при температуре  $800^\circ\text{C}$  напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) достигает значения  $\sim 1$  В, что указывает на высокое энергопотребление и, соответственно, низкое соотношение расход – стоимость электроэнергии [7, 8]. В работе Фу и других дана оценка экономической эффективности процесса традиционного высокотемпературного совместного электролиза пара и  $\text{CO}_2$  для производства синтез-газа путем моделирования процесса и анализа чувствительности [2] и показано, что затраты на электроэнергию составляют большую часть общей стоимости, что ведет к значительному снижению энергоэффективности.

В итоге для того чтобы облегчить высокотемпературный твердооксидный совместный электролиз, в аноде вместо воздуха можно использовать такие восстановительные вещества, как  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$  и  $\text{CH}_4$  [9–15]. Восстановительная атмосфера как в катоде, так и в аноде способна не только снизить энергетический барьер для переноса ионов кислорода, но и напрямую использовать ионы кислорода, образовавшиеся в ходе реакции совместного электролиза. Таким образом, это является новым эффективным способом повышения экономической конкурентоспособности технологии твердооксидного совместного электролиза при производстве синтез-газа. В работе Ванга и других представлены электрохимические характеристики элементов  $\text{Cu-CeO}_2\text{-YSZ/YSZ/Co-CeO}_2\text{-YSZ}$  для ТОТЭ на основе  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  [9], а также показано, что при температуре  $800^\circ\text{C}$  значения НРЦ уменьша-

ются практически на порядок – с 1 В до  $0,090$  В в случае замены воздуха на  $\text{H}_2\text{-3\%H}_2\text{O}$  и до  $0,068$  В при замене воздуха на  $\text{CO-3\%H}_2\text{O}$ . Однако количество  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , образующееся в результате реакции электролиза на стороне катода, равно количеству, подаваемому  $\text{H}_2$  или  $\text{CO}$  со стороны анода, что лишает процесс экономической целесообразности. В работе Эвана и других даны электрохимические характеристики  $\text{Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ}$  для электролиза пара с участием углерода, в процессе которого значение НРЦ равно нулю, а сопротивление поляризации составило  $\sim 0,83$  Ом·см<sup>2</sup> [12]. Снижение НРЦ указывает на эффективность использования углерода с целью снижения энергопотребления. Однако скорость кинетической реакции может быть ограничена относительно низкой активностью наряду с низкой транспортабельностью твердого углерода, поэтому его масштабное применение представляется нецелесообразным. Другим привлекательным восстановителем, способствующим ВТЭ, является метан [9–11, 13, 15]. Метан не только создает восстанавливающую атмосферу на стороне анода, которая уменьшает разницу парциального давления кислорода между двумя электродами, но и может также напрямую вступать в реакцию с ионами кислорода, образовавшимися в процессе совместного электролиза, а затем частично окислиться до синтез-газа с идеальным молярным соотношением  $\text{H}_2$  к  $\text{CO}$ . Таким образом, в процессе синтеза  $\Phi\text{-T}$  возможно одновременное получение высококачественного синтетического газа с обеих сторон электрода. Общие реакции совместного электролиза с участием метана, протекающие в твердооксидных элементах (ТОЭ), аналогичны традиционному паровому/ $\text{CO}_2$  реформингу метана, при этом реформинг на ТОЭ является более эффективным. Прежде всего, частичное окисление метана (ЧОМ) представляет собой слабую экзотермическую реакцию с отрицательным изменением энтальпии ( $\Delta H$ ) –  $23,1$  кДж моль<sup>-1</sup> при температуре  $900^\circ\text{C}$ , которая может быть использована для частичной компенсации энергопотребления в процессе совместного электролиза и снижения общего потребления энергии [16]. Согласно нашим предыдущим расчетам термодинамики традиционного процесса совместного электролиза с ЧОМ, в результате компенсации тепла, выделяемого в ходе реакции ЧОМ, общее энергопотребление снизилось на 9 % с  $528$  кДж моль<sup>-1</sup> до  $481$  кДж моль<sup>-1</sup>. На отметке  $650^\circ\text{C}$  потребление электроэнергии заметно уменьшилось до отрицательного значения, что указывает на то, что процесс совместного твердооксидного электролиза с участием метана может возникать спонтанно без внешнего электропитания [13]. Во-вторых, ТОТЭ на основе ЧОМ изменил реакцию парового/ $\text{CO}_2$  реформинга метана на реакцию парового/ $\text{CO}_2$  расщепления и реакцию ЧОМ. Более высокая,



по сравнению с риформингом метана, константа реакции ЧОМ (ЧОМ –  $2,42 \times 10^{11}$  @  $800^\circ\text{C}$ , риформинг  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  –  $1,58 \times 10^2$  @  $800^\circ\text{C}$ ; рассчитано с помощью программы HSC 5.0) указывает на то, что ионы кислорода, образованные в процессе совместного электролиза, могут быстро поглощаться в реакции с метаном, повышая, таким образом, степень конверсии. В-третьих, ионы кислорода, образующиеся в процессе совместного электролиза, постоянно и бесперебойно подпитываются электролитическим током, что делает его более безопасным и управляемым в процессе реакции. В-четвертых, продуктами реакции ЧОМ являются преимущественно  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , способствующие поддержанию восстановительной атмосферы в аноде и снижению энергетического барьера движущихся ионов кислорода. В работе Мартинеса-Фриаса и других представлены рабочие характеристики элементов Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ для парового электролиза с участием природного газа [10], где при температуре  $900^\circ\text{C}$  и  $0,5\text{ В}$  плотность тока электролиза составляет  $-2\ 800\ \text{mA}/\text{cm}^2$ . По сравнению с традиционным ТОТЭ, общая эффективность ТОТЭ с участием метана увеличилась с 32 % до 70 %. В-пятых, реакцию риформинга можно легко провести путем преобразования электрической энергии в химическую на твердооксидном элементе, который может служить в качестве плеча нагрузки и накопителя энергии между электричеством и топливом. Таким образом, процесс совместного твердооксидного электролиза с участием метана для производства синтез-газа может оказаться весьма привлекательным с точки зрения стоимости, качества продукции, скорости реакции, гибкости в эксплуатации и безопасности.

Совместный твердооксидный электролиз с участием метана представляет собой довольно сложный процесс, в котором задействованы разнообразные активные частицы и электрохимические реакции. Электродные реакции на стороне катода идентичны реакциям, протекающим в традиционном режиме, которые сильно зависят от состава и скорости потока входящего газа, рабочей температуры, электролитного тока и т.д. Как предполагается, можно получить синтез-газ большей степени конверсии с идеальным молярным соотношением  $\text{H}_2$  к  $\text{CO}$ . По данным, представленным в научной литературе, для производства синтетического газа характерны два различных про-

цесса синтеза, когда в ходе ОРСВГ образуется преимущественно  $\text{CO}$ , а в результате парового электролиза –  $\text{H}_2$  [1, 17]. Таким образом, прежде всего необходимо выяснить, как рабочий режим влияет на электрохимические характеристики и состав продукта. Другой серьезной проблемой, возникающей в процессе совместного электролиза с участием метана, является осаждение углерода, которое сильно зависит от рабочей температуры, соотношения пара и углерода, электродных материалов и ионов кислорода, движущихся через электролит под действием внешней токовой нагрузки [18–21]. Для получения равновесного состава, зависящего от условий эксплуатации, таких как рабочая температура, состав входящего газа, следует рассматривать как минимум шесть вариантов, включая  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}$ . Проведенные исследования показали, что осаждение углерода можно замедлить и даже устранить в ТОТЭ на метане за счет повышения рабочих температур и плотности тока [22, 23]. Таким образом, может быть получен высококачественный синтез-газ с высокой селективностью  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , а также идеальным молярным соотношением  $\text{H}_2$  к  $\text{CO}$  путем синергетического сочетания процессов ЧОМ и совместного электролиза.

В настоящей работе представлены симметричные элементы  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{6-8}\text{-Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$ (SFM-SDC)/ $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,87}\text{Mg}_{0,13}\text{O}_3$ (LSGM)/SFM-SDC для процесса совместного парового/ $\text{CO}_2$  электролиза с участием метана. Потенциалы Нернста рассчитаны для традиционного и совместного парового/ $\text{CO}_2$  электролиза с участием метана. Исследование электрохимических характеристик элемента для совместного парового/ $\text{CO}_2$  электролиза проводилось путем измерения кривых «плотность тока – напряжение элемента» ( $i$ - $V$ ) и спектров электрохимического импеданса (СЭИ). Состав продуктов как в катодной, так и в анодной части в зависимости от условий эксплуатации прогнозировался путем моделирования химического равновесия для совместного электролиза в программной среде HSC на основе минимальной свободной энергии Гиббса. По гальваностатической кривой и снимкам электродов, сделанных после испытания, также исследовались кратковременные стабильности элементов SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC для совместного парового/ $\text{CO}_2$  электролиза с участием метана.

**Список обозначений**

Аббревиатуры

ВТЭ	Высокотемпературный электролиз
НРЦ	Напряжение разомкнутой цепи
ОРСВГ	Обратная реакция сдвига водяного газа
СЭИ	Спектр электрохимического импеданса
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ТОТЭ	Твердооксидный топливный элемент
ТОЭ	Твердооксидный элемент
$\Phi$ - $T$	Синтез Фишера – Тропша
ЧОМ	Частичное окисление метана
ЭДС	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия



## 2. Эксперимент

### 2.1. Приготовление порошков

Порошкообразные материалы  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{6,8}$  (SFM) подготавливались методом – сжиганием с участием глицина и лимонной кислоты [24]. Порошки  $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$  (SDC) были также синтезированы аналогичным методом сжигания с участием глицина [25]. Все вышеперечисленные исходные химические вещества являются аналитическими реагентами производства компании Sigma-Aldrich Co. Электролитные порошки  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,87}\text{Mg}_{0,13}\text{O}_3$  (LSGM) приобретены у компании FuelCellMaterials, Inc.

### 2.2. Приготовление одиночных элементов

Для проведения процесса совместного парового/ $\text{CO}_2$  ВТЭ были подготовлены электролит-поддерживающие симметричные элементы SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC. Плотная электролитная опора изготавливалась путем прессования 0,3 г порошковой смеси LSGM в таблетки диаметром 13 мм и спекания в течение 5 ч при температуре 1 400 °С. Маркировка электродов, состоящая из 60 масс.% SFM и 40 масс.% SDC, наносилась с обеих сторон электролита и затем обжигалась в течение 2 ч при 1 050 °С. Общая площадь анода составила около 0,33 см<sup>2</sup>. В качестве токоснимателя использовалась паста Au, которая наносилась на электроды и обжигалась в течение 2 ч при температуре 800 °С.

### 2.3. Определение характеристик

С помощью проводящей пасты (DAD-87, Шанхайский научно-исследовательский институт синтетических смол) одиночные элементы с конфигурацией SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC наносились на один конец алюминий-оксидной трубки. После сушки под инфракрасной лампой по краям одиночных элементов наносилась высокотемпературная керамическая смазка (552-1105, Aremco) во избежание утечки в дальнейшем. Затем алюминий-оксидная трубка с хорошо нанесенными одиночными элементами помещалась в кварцевую трубку с одним закрытым концом, чтобы контролировать газовый состав как в катодной, так и анодной камерах. Газообразная смесь  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$  подводилась отдельно с помощью цифрового регулятора массового расхода APEx, Alicat Scientific. Пар подавался путем закачки газа в увлажнитель, заполненный жидкой водой, которая нагревалась до определенной температуры. Значение парциального давления пара  $P_w$  получено с помощью датчика влажности в режиме реального времени (Vaisala, HMP 337). В ходе эксперимента по совместному электролизу с участием метана катод подвергался воздействию пара, содержащего 20%  $\text{H}_2$ –14,4%  $\text{CO}_2$ –16,3%  $\text{H}_2\text{O}$ –48,9%  $\text{N}_2$  с индивидуальным массовым расходом  $Q_{\text{H}_2} = 10 \text{ см}^3$ ,  $Q_{\text{CO}_2} = 8 \text{ см}^3$ ,  $Q_{\text{N}_2} = 24 \text{ см}^3$ ,  $P_w = 14\,480 \text{ Па}$ . Анод подвергался воздействию пара, содержащего 91,2%  $\text{N}_2$ –5,8%  $\text{CH}_4$ –3%  $\text{H}_2\text{O}$  с

индивидуальным массовым расходом  $Q_{\text{CH}_4} = 3 \text{ см}^3$ ,  $Q_{\text{N}_2} = 47 \text{ см}^3$ ,  $P_w = 2\,757 \text{ Па}$ . Равновесное парциальное давление кислорода в атмосфере  $\text{CH}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{N}_2$  и атмосфере  $\text{CO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2$ – $\text{N}_2$  при различных рабочих температурах рассчитывалось с помощью модулей расчета равновесия в программе HSC 5.0 [26]. Термодинамические расчеты, включающие равновесное парциальное давление кислорода и состав равновесного газа, выполнялись модулями расчета равновесия на основе минимизации энергии Гиббса. С помощью этой программной опции можно рассчитать равновесный состав и количество преобладающих фаз в любом реакторе: для этого нужно ввести только количество сырья, температуру и виды системы. Эти виды можно указать, выбрав элементы системы, набрав формулы, или отредактировав старый файл. Расчеты могут повторяться с пошаговыми интервалами в диапазоне температуры реакции или количества исходного сырья, чтобы визуализировать влияние этих переменных величин.

Электрохимические характеристики элементов для совместного парового/ $\text{CO}_2$  электролиза определялись с помощью тестовой системы VersaSTAT 3-400 (PrincetonAppliedResearch). Кривые  $i$ - $V$  строились от НРЦ до НРЦ +0,6 В со скоростью развертки 0,03 В с<sup>-1</sup>. СЭИ в НРЦ и гальваностатическом режиме при плотностях тока  $-300 \text{ мА/см}^2$ ,  $-180 \text{ мА/см}^2$ ,  $-120 \text{ мА/см}^2$  и  $-60 \text{ мА/см}^2$  определялся в диапазоне от 1 МГц до 0,01 Гц с амплитудой отклонения 10 мВ. Элементный состав и микроструктура электродов SFM-SDC после испытаний определялись на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ, ZeissUltra Plus FESEM), оснащенном ЭДС-детектором.

## 3. Результаты и их обсуждение

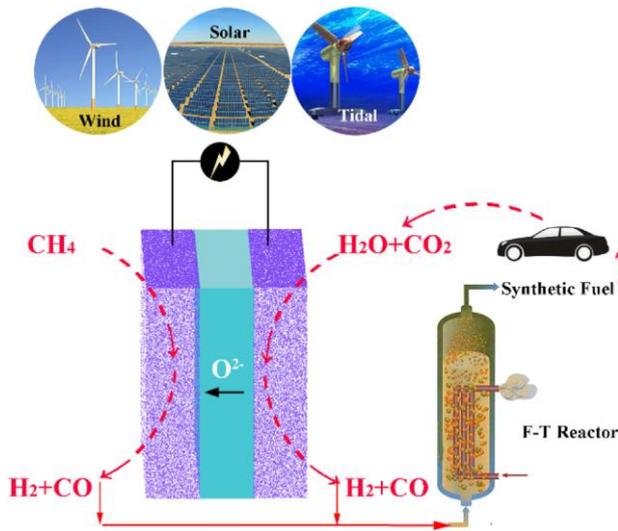
### 3.1. Рабочие характеристики элемента совместного электролиза

#### 3.1.1. Потенциал Нернста

На рис. 1 приведена схема твердооксидного совместного ВТЭ с участием метана. В аноде воздух заменен на метан, что позволяет снизить энергетический барьер, необходимый для начала процесса твердооксидного совместного электролиза. Минимальное значение энергетического барьера представлено потенциалом Нернста,  $V_{\text{Nernst}}$ , и, для того чтобы ионы кислорода перекачивались со стороны катода в анод, напряжение на твердооксидных элементах должно быть выше, чем  $V_{\text{Nernst}}$ . Согласно уравнению Нернста,  $V_{\text{Nernst}}$  твердооксидного элемента в процессе совместного ВТЭ с участием метана все же можно определить разницей парциального давления кислорода между двумя электродами:

$$V_{\text{Nernst}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{O}_2,a}}{P_{\text{O}_2,c}}, \quad (2)$$

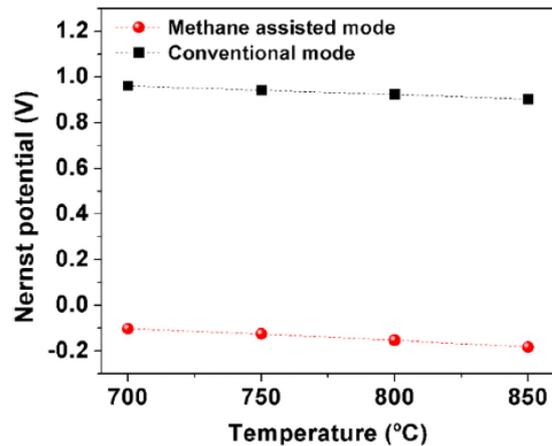
где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная рабочая температура;  $F$  – постоянная Фарадея;  $n$  – молярное число электронов, перемещенных в ходе реакции ( $n = 4$ );  $P_{O_2,a}$ ,  $P_{O_2,c}$  – равновесное парциальное давление кислорода в атмосфере  $CH_4-H_2O$  или  $CO_2-H_2O-H_2-CO$  в анодной и катодной камерах соответственно, значение которого рассчитывается на основе минимальной энергии Гиббса в программной среде HSC [26].



**Рис. 1** – Диаграмма процесса твердооксидного совместного ВТЭ с участием ЧОМ  
**Fig. 1** – Schematic showing POM assisted high temperature solid oxide co-electrolysis

На рис. 2 показаны значения потенциала Нернста при температуре 700 °С, 750 °С и 800 °С, когда элемент работает в катодной атмосфере, состоящей из  $P_w = 14\,480$  Па,  $Q_{N_2} = 24$  см<sup>3</sup>,  $Q_{CO_2} = 8$  см<sup>3</sup> и  $Q_{H_2} = 10$  см<sup>3</sup>, и анодной атмосфере, состоящей из  $P_w = 2\,757$  Па,  $Q_{N_2} = 47$  см<sup>3</sup> и  $Q_{CH_4} = 3$  см<sup>3</sup>. При температуре 700 °С, 750 °С, 800 °С и 850 °С значения парциального давления кислорода в катодном равновесии  $P_{O_2,c}$  составляют  $2,59 \times 10^{-21}$ ,  $5,84 \times 10^{-20}$ ,  $9,93 \times 10^{-19}$  и  $1,32 \times 10^{-17}$  атмосфер соответственно. В анодном равновесии значения парциального давления кислорода  $P_{O_2,a}$  составляют  $1,88 \times 10^{-23}$ ,  $1,92 \times 10^{-22}$ ,  $1,33 \times 10^{-21}$  и  $6,72 \times 10^{-21}$  атмосфер соответственно. В результате при температуре 700 °С, 750 °С и 800 °С потенциал Нернста имеет отрицательные значения  $-0,103$  В,  $-0,126$  В,  $-0,153$  В и  $-0,183$  В при 700, 750, 800 и 850 °С соответственно. С повышением температуры растет абсолютный потенциал Нернста, что предполагает увеличение движущей силы процесса переноса ионов кислорода со стороны  $H_2O/CO_2$  (сторона катода) на сторону  $CH_4$  (сторона анода). Свойства отрицательного потенциала Нернста согласуются с  $\Delta G$  для совместной реакции расщепления пара/ $CO_2$  с участием метана, предполагая, что процесс совместного электролиза  $H_2O/CO_2$  с участием метана может возникать

спонтанно под действием положительной движущей силы химического потенциала кислорода при помощи метана [13]. Для сравнения в обычном режиме потенциалы Нернста также рассчитываются путем воздействия атмосферы воздуха на анод, при этом их значения при температуре 700 °С, 750 °С, 800 °С и 850 °С достаточно высоки и составляют 0,961 В, 0,941 В, 0,922 В и 0,902 В соответственно. Поскольку для начала реакции электролиза значение напряжения должно быть выше значения потенциала Нернста, замещение воздуха метаном в анодной части на порядок сократило потребление электроэнергии, что свидетельствует о том, что энергетический барьер для реакции совместного электролиза в режиме совместного электролиза с участием метана значительно ниже, чем в традиционном режиме совместного электролиза. Это значительно повысит экономическую конкурентоспособность процесса твердооксидного совместного электролиза, который не применяется в крупномасштабном производстве, в основном из-за высокой стоимости электроэнергии.



**Рис. 2** – Предварительная оценка потенциалов Нернста в температурном диапазоне 700+850 °С в процессе совместного электролиза в традиционных условиях и в условиях с участием метана. Входящие охлажденные катодные газы состоят из  $P_w = 14\,480$  Па,  $Q_{N_2} = 24$  см<sup>3</sup>,  $Q_{CO_2} = 8$  см<sup>3</sup> и  $Q_{H_2} = 10$  см<sup>3</sup>; входящие охлажденные анодные газы в режиме с участием метана состоят из  $P_w = 2\,757$  Па,  $Q_{N_2} = 47$  см<sup>3</sup> и  $Q_{CH_4} = 3$  см<sup>3</sup>, в то время как в традиционном режиме  $Q_{air} = 50$  см<sup>3</sup>  
**Fig. 2** – Nernst potentials prediction from 700 to 850 °С for co-electrolysis process in both conventional and methane assisted modes. The cathode cold inlet gases are composed of  $P_w = 14480$  Pa,  $Q_{N_2} = 24$  sccm,  $Q_{CO_2} = 8$  sccm and  $Q_{H_2} = 10$  sccm; the cold inlet gases are composed of  $P_w = 2757$  Pa,  $Q_{N_2} = 47$  sccm and  $Q_{CH_4} = 3$  sccm in the methane assisted mode, while  $Q_{air} = 50$  sccm in the conventional mode

### 3.1.2. Электрохимические характеристики

Для исследования электрохимических характеристик процесса совместного ВТЭ  $H_2O/CO_2$  с участием метана подготовлены отдельные электролитные элементы с конструкцией SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC. Кривые  $i$ - $V$  для режима электролиза определены в диапазоне от НРЦ до НРЦ + 0,6 В со скоростью раз-

вертки 30 мВ/с<sup>-1</sup>. Когда электролизный элемент работает в катодной среде, состоящей из  $P_w = 14\ 480$  Па,  $Q_{N_2} = 24$  см<sup>3</sup>,  $Q_{CO_2} = 8$  см<sup>3</sup> и  $Q_{H_2} = 10$  см<sup>3</sup>, и в анодной среде, состоящей из  $P_w = 2\ 757$  Па,  $Q_{N_2} = 47$  см<sup>3</sup> и  $Q_{CH_4} = 3$  см<sup>3</sup>, значения НРЦ, соответствующие напряжению элемента при нулевом значении тока электролиза, при температурах 750 °С, 800 °С и 850 °С составляют -0,06 В, -0,06 В и -0,07 В соответственно. Отрицательные значения НРЦ согласуются с положительной движущей силой процесса переноса

ионов кислорода с катодной на анодную сторону из-за отрицательного изменения свободной энергии Гиббса в общих реакциях метанового парового/CO<sub>2</sub> риформинга. Значения НРЦ твердооксидных элементов, использование которых в процессе ВТЭ в качестве восстановителей описано в научной литературе, приведены в табл. 1, где показано, что применение метана дает сопоставимые результаты с точки зрения снижения минимального энергетического барьера.

Таблица 1  
Значения НРЦ твердооксидных элементов, действующих в качестве восстановителей в процессе совместного ВТЭ, приведенные в научной литературе

Table 1  
OCV of SOCs operated for the reducing substance assisted high temperature electrolysis process in the literatures

Конструкция элементов	Рабочий режим		НРЦ	Лит-ра
	Анодная атмосфера	Катодная атмосфера		
Cu-CeO <sub>2</sub> -YSZ/YSZ/Co-CeO <sub>2</sub> -YSZ	H <sub>2</sub> -3%H <sub>2</sub> O	80%H <sub>2</sub> -20%H <sub>2</sub> O	-0,090В@800 °С	[9]
	CO-3%H <sub>2</sub> O		-0,068В@800 °С	
	CH <sub>4</sub> -3%H <sub>2</sub> O		0,065В@800 °С	
CoCu-CeO <sub>2</sub> -YSZ/YSZ/Co-CeO <sub>2</sub> -YSZ	H <sub>2</sub> -3%H <sub>2</sub> O	80%H <sub>2</sub> -20%H <sub>2</sub> O	-0,094В@800 °С	
	CO-3%H <sub>2</sub> O		-0,046В@800 °С	
	CH <sub>4</sub> -3%H <sub>2</sub> O		0,028В@800 °С	
PdC-CeO <sub>2</sub> -YSZ/YSZ/Co-CeO <sub>2</sub> -YSZ	H <sub>2</sub> -3%H <sub>2</sub> O	80%H <sub>2</sub> -20%H <sub>2</sub> O	-0,092В@800 °С	
	CO-3%H <sub>2</sub> O		-0,029В@800 °С	
	CH <sub>4</sub> -3%H <sub>2</sub> O		0,018В@800 °С	
Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ	Электролиз пара с участием природного газа		-0,250В@900 °С	[10]
Ni-YSZ/YSZ/Ni-YSZ	С	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /пар	~0В@800 °С	[12]
Ni-YSZ/Ni-SSZ/ScSZ/Pt	H <sub>2</sub> -3%H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O-Ar	-0,3В@800 °С	[11]
	CO-3%H <sub>2</sub> O		-0,35@800 °С	
	Ar-3%H <sub>2</sub> O-3%CH <sub>4</sub>		-0,5В@800 °С	

Тем не менее, по сравнению с потенциалом Нернста, показанного на рис. 2, абсолютное НРЦ примерно на 0,1 В выше теоретического значения. Расхождение между значениями НРЦ и потенциала

Нернста, приведенными в табл. 2, можно объяснить тем, что термодинамические расчеты ориентированы только на ожидаемые равновесные условия, но не учитывают кинетику реакции [20].

Таблица 2  
Сравнение значений потенциала Нернста и НРЦ элемента с конструкцией SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC в процессе совместного электролиза с участием ЧОМ при температуре 750 °С, 800 °С и 850 °С

Table 2  
Comparison of the Nernst potential and OCV at 750, 800 and 850 °С for the coelectrolysis process in POM assisted mode on the SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC cell

	Температура (°С)			
	700	750	800	850
Потенциал Нернста (В)	-0,103	-0,126	-0,153	-0,183
НРЦ (В)	-	-0,06	-0,06	-0,07

При расчете потенциала Нернста было сделано существенное допущение о достаточной скорости реакции, однако, возможно, электроды SFM-SDC не являются эффективными катализатором реакции ОРСВГ или реакции риформинга метана. Результаты предыдущих исследований показали, что НРЦ симметричных элементов с электродами конструкции SFM-SDC соответствует потенциалу Нернста в традиционном совместном ВТЭ [13], поэтому расхож-

дения между потенциалом Нернста и НРЦ в реакции с участием метана можно объяснить ограниченными каталитическими возможностями электродов SFM-SDC по окислению метана, что также наблюдается в метановых ТОТЭ [22, 27]. Аналогичные результаты были получены в экспериментах по паровому электролизу с участием метана с использованием ТОЭ с электродом конструкции Pd-C-CeO<sub>2</sub>-YSZ, продемонстрировавших при температуре 800 °С значения

НРЦ на уровне 18 мВ, а потенциала Нернста – на уровне –558 мВ [9]. Несмотря на то что электрод SFM-SDC не обладает достаточной каталитической способностью для полной реализации потенциала движущей силы, напряжение, подаваемое на элемент для достижения такой же плотности тока, было существенно снижено за счет замены воздуха метаном. Как показывает поведение кривых  $i-V$  (рис. 3), для генерации электролитного тока плотностью –242 мАсм<sup>-2</sup> в режиме с участием метана при 850 °С достаточно, чтобы напряжение элемента составляло 0,3 В. Энергопотребление при этом снизилось примерно на 70 % по сравнению с ~1,0 В, необходимым для получения сопоставимой плотности тока в процессе традиционного совместного электролиза [28].

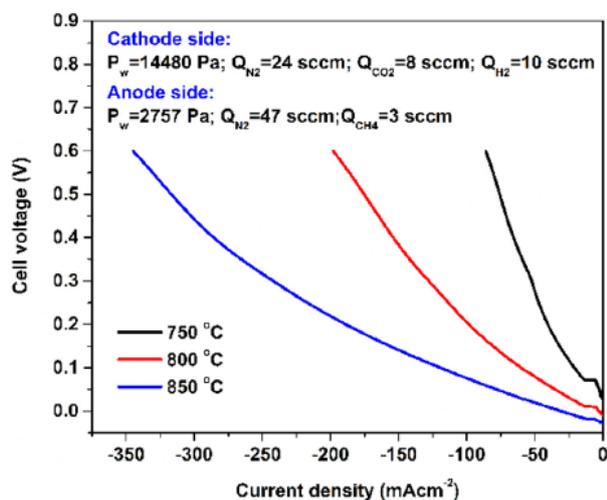


Рис 3 – Кривые  $i-V$  симметричного элемента в процессе совместного ВТЭН<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> с участием метана при температуре 750 °С, 800 °С и 850 °С

Fig. 3 –  $i-V$  curves at 750, 800 and 850 °С of the SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC symmetrical cell for methane assisted high temperature H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> co-electrolysis process

На рис. 3 также показано влияние рабочей температуры и напряжения на электрохимические характеристики реакции совместного парового/CO<sub>2</sub> электролиза с участием метана. Например, при напряжении элемента 0,6 В, плотность тока электролиза составила при 750 °С приблизительно –86 мА/см<sup>2</sup>, при 800 °С увеличилась до –197 мА/см<sup>2</sup>, а при 850 °С – до –345 мА/см<sup>2</sup>. Повышение плотности тока во многом обусловлено улучшением кинетики электрохимических реакций при повышении рабочей температуры. Как показано на рис. 3, напряжение, подаваемое на элемент, положительно влияет на плотность тока электролиза за счет увеличения движущей силы переноса O<sup>2-</sup>, однако взаимосвязь между напряжением элемента и плотностью тока является нелинейной и характеризуется увеличением наклона кривых  $i-V$  по всему диапазону. Вогнутая кривизна ( $d^2V/di^2 \geq 0$ ) изображает концентрационную поляризацию, связанную, возможно, с недостаточным массопереносом

реактивов/продуктов [29, 30]. На рис. 3 изображен верхний предел плотности тока электролиза под напряжением элемента 0,6 В в разных температурных режимах, значение которого увеличивается с изначального –86 мА/см<sup>2</sup> при 750 °С до –197 мА/см<sup>2</sup> при 800 °С, а затем до –345 мА/см<sup>2</sup> при 850 °С. Рабочая температура, наоборот, оказывает отрицательное воздействие на  $d^2V/di^2$ , и при ее понижении наблюдается резкий подъем кривой. Полученные результаты говорят о том, что при снижении температуры элемент подвергается воздействию концентрационной поляризации. Поскольку источники кислорода для окисления метана полностью получены в процессе расщепления H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>, образовавшихся ионов кислорода может оказаться недостаточно при низких температурах вследствие снижения скорости протекания процесса совместного электролиза.

Более детальное изучение электрохимических характеристик совместного электролиза пара/CO<sub>2</sub> с участием метана проводилось путем определения ряда спектров импеданса в зависимости от плотности тока электролиза и рабочей температуры. На диаграммах Найквиста первое пересечение с числовой прямой на высокой частоте представляет собой омическое сопротивление, создаваемое прежде всего электролитом, слоем токоприемника и электропроводами. Второе пересечение с числовой прямой представляет собой общее поляризационное сопротивление. Разница между точками пересечения на высокой и низкой частоте вдоль числовой прямой соответствует удельному сопротивлению, связанному с реакциями электродов. Как видно на графиках Найквиста (рис. 4), омическое сопротивление элемента SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC при 750 °С, 800 °С и 850 °С в условиях НРЦ составляет 0,44 Ом·см<sup>2</sup>, 0,33 Ом·см<sup>2</sup> и 0,25 Ом·см<sup>2</sup> соответственно.

При этом общее поляризационное сопротивление элемента SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC при 750 °С, 800 °С и 850 °С составляет 4,11 Ом·см<sup>2</sup>, 1,74 Ом·см<sup>2</sup> и 1,06 Ом·см<sup>2</sup> соответственно. Следовательно, соответствующие значения поляризационного сопротивления электродов при 750 °С, 800 °С и 850 °С составляют 3,67 Ом·см<sup>2</sup>, 1,41 Ом·см<sup>2</sup> и 0,81 Ом·см<sup>2</sup> соответственно. С повышением рабочей температуры как омическое сопротивление, так и поляризационное сопротивление электродов уменьшаются, что обусловлено, вероятно, повышением ионной проводимости электролита LSGM и улучшением электрохимической динамики. Полученные результаты согласуются с поведением кривых  $i-V$  (см. рис. 3), характеризующимся увеличением плотности тока электролиза при более высокой рабочей температуре. На анодной стороне возможно возникновение более сложных реакций, протекающих по различным маршрутам, включая ЧОМ (CH<sub>4</sub> + O<sup>2-</sup> = CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>), полное окисление метана (CH<sub>4</sub> + 4O<sup>2-</sup> = CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O) или разложение метана (CH<sub>4</sub> = C + 2H<sub>2</sub>) и влияющих на электрохимические характеристики. Кроме того, в



результате реакции ОРСВГ ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ ) промежуточные продукты также могут вступать в реакцию друг с другом. В условиях НРЦ без тока электролиза анод подвергается воздействию обогащенной метаном атмосферы, в которой метан может разлагаться с образованием  $\text{C}$  и  $\text{H}_2$ . Твердый углерод может осажаться на реакционно-активные участки катализаторов и препятствовать электрохимической реакции. Однако под действием химического потенциала или нагрузки внешней цепи ионы кислорода непрерывно высвобождаются при расщеплении пара или  $\text{CO}_2$  и переносятся через электролит к аноду. Введенные изотопы кислорода могут частично удалять коксование с поверхности анода с получением  $\text{CO}$  или  $\text{CO}_2$ , в зависимости от концентрации изотопов кислорода. На рис. 4а изображены спектры импеданса, полученные при 850 °С при значениях плотности тока электролиза  $-300 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-180 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-120 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-60 \text{ mA/cm}^2$  и  $0 \text{ mA/cm}^2$ . Как показано, спектры импеданса можно разделить как минимум на две дуги с типичным диапазоном  $1-10$  и  $10^{-2}-1$  Гц, где вторая дуга в низкочастотном диапазоне преобладает над общей реакцией электродов. Поляризационное сопротивление электродов при  $-300 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-180 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-120 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-60 \text{ mA/cm}^2$  и  $0 \text{ mA/cm}^2$  составляет  $2,40 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $1,39 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $1,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $0,89 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  и  $0,81 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  соответственно, уменьшаясь с увеличением плотности тока.

Спектры импеданса, полученные при температуре 800 °С (рис. 4б), показывают аналогичное влияние плотности тока электролиза на поляризационное сопротивление электродов, значения которого при  $-180 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-120 \text{ mA/cm}^2$ ,  $-60 \text{ mA/cm}^2$  и  $0 \text{ mA/cm}^2$  составляют соответственно  $4,00 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $2,99 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ,  $1,80 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  и  $1,41 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . В работе Нечэйка и других [31] дается общее определение спектров импеданса, характерных для процесса твердооксидного электролиза, где дуга с типичной частотой  $10^{-1}$  Гц приписывается, как правило, газовой диффузии. В исследовании Жана и др. определены спектры импеданса электролизера LSCF с конструкцией Ni-YSZ/YSZ/LSCF-GDC в условиях НРЦ, а также показано, что диапазон частоты  $1-10^{-1}$  Гц соответствует одному шагу газовой диффузии [32]. Таким образом, общая реакция электродов также может быть связана с концентрационной поляризацией, являющейся результатом недостаточного массопереноса реагентов/продуктов. С увеличением плотности тока подается еще больше ионов кислорода, чтобы инициировать окисление метана, однако образовавшихся ионов кислорода, соотносимых со значением плотности тока менее  $-300 \text{ mA/cm}^2$ , по-прежнему недостаточно для удаления углерода, что ведет к сокращению количества реакционно-активных участков. Кроме того, продукты окисления метана могут разбавить содер-

жание  $\text{CH}_4$ . При высокой плотности тока эти два фактора могут вызвать концентрационную поляризацию.

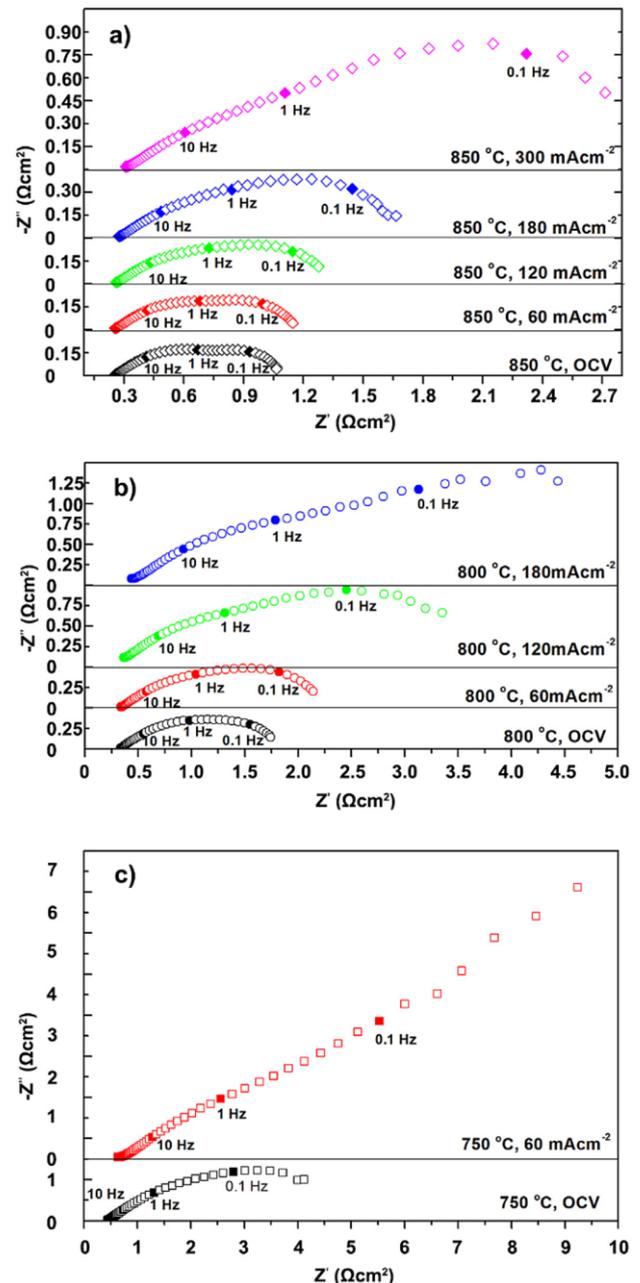


Рис. 4 – Диаграммы Найквиста симметричных элементов SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC в процессе совместного электролиза с участием метана при температуре: а) 850 °С, б) 800 °С и в) 750 °С

Fig. 4 – Nyquist plots for the SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC symmetrical cells operated in methane assisted mode at a) 850, b) 800 and c) 750 °С

На рис. 4с представлены спектры импеданса, полученные при температуре 750 °С под током электролиза  $-60 \text{ mA/cm}^2$  и  $0 \text{ mA/cm}^2$ . Диаграмма Найквиста на значении  $-60 \text{ mA/cm}^2$  состоит из перекошенной дуги и полосы низкой частоты под углом около  $45^\circ$ , что является характерным свойством элемента

Варбурга вследствие медленной массовой диффузии. При этом вполне вероятно, что концентрационная поляризация воздействует на элементы, работающие в условиях более высокой плотности тока, но низкой температуры. Перечисленные феномены соотносятся с режимом предельного тока, характерного для элемента совместного электролиза с участием метана, демонстрируя резкий скачок напряжения на кривых  $i$ - $V$  при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  и  $-60\text{ mA/cm}^2$ .

### 3.2. Производство газа для совместного электролиза с участием метана

Наряду с реакцией электрохимического расщепления пара/ $\text{CO}_2$ , на стороне катода может параллельно протекать реакция ОРСВГ, являющаяся кинетически быстрой при высокой рабочей температуре в присутствии катализатора с конструкцией SFM-SDC. Из результатов, описанных в научной литературе, следует, что  $\text{H}_2$  образуется преимущественно при электролизе пара, в то время как в образовании СО главную роль играет химическая реакция ОРСВГ [1, 17]. Для оценки состава газовых продуктов совместного ВТЭ пара/ $\text{CO}_2$ , тесно связанного с эксплуатационными условиями, включающими такие характеристики, как состав и скорость потока входящего газа, рабочая температура, ток электролиза и т.д., используется модель химического равновесия совместного электролиза, разработанная Национальной лабораторией Айдахо [1, 28, 33]. Эта модель была успешно апробирована в 10-элементной батарее и продемонстрировала отличное соответствие между расчетными значениями и полученными экспериментальными данными. Поскольку катодные реакции совместного электролиза с участием метана такие же, как и в обычном режиме, с помощью представленной модели химического равновесия совместного электролиза можно также определить состав продуктов элементов SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC, работающих в режиме с участием метана. На рис. 5 показано содержание продукта в зависимости от значения тока электролиза при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  при подаче в катодную камеру потока  $P_w = 14\ 480\text{ Па}$ ,  $Q_{\text{H}_2} = 10\text{ см}^3$ ,  $Q_{\text{CO}_2} = 8\text{ см}^3$  и  $Q_{\text{N}_2} = 24\text{ см}^3$ . Фракционный состав газа изменился с  $20\%\text{H}_2$  до  $14,4\%\text{CO}_2$ – $16,3\%\text{H}_2\text{O}$ – $48,9\%\text{N}_2$  при холодном входе до  $14,0\%\text{H}_2$  +  $6,3\%\text{CO}$  +  $20,8\%\text{H}_2\text{O}$  +  $10,0\%\text{CO}_2$  +  $48,9\%\text{N}_2$  при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  после восстановления равновесия атмосферы  $\text{H}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CO}$ – $\text{CO}_2$  в результате реакции ОРСВГ. С повышением абсолютного тока электролиза фракционное содержание как  $\text{H}_2$ , так и  $\text{CO}$  увеличилось. При  $0\text{ А}$  содержание  $\text{H}_2$  составило  $0,14$ , оно повышается до  $0,169$  при  $0,3\text{ А}$ , а затем до  $0,198$  при  $0,6\text{ А}$ . В то же время фракционная доля  $\text{CO}$  при  $0\text{ А}$  составляет  $0,063$ , при  $0,3\text{ А}$  –  $0,077$ , а при  $0,6\text{ А}$  –  $0,09$ . Полученные результаты можно объяснить двумя различными способами получения синтетического газа, когда  $\text{H}_2$  образуется преимущественно в результате электролиза пара, а

$\text{CO}$  – в основном в результате химической реакции ОРСВГ. По закону Фарадея, скорость образования  $\text{H}_2$  прямо пропорциональна току электролиза, а увеличение доли  $\text{H}_2$  под высоким током электролиза может впоследствии способствовать смещению реакции ОРСВГ в сторону образования  $\text{CO}$ . Кроме того, качество продуктов синтез-газа можно оценить путем расчета скорости преобразования  $\text{CO}_2$ , а также молярного соотношения  $\text{H}_2$  к  $\text{CO}$ . Так, степень конверсии  $\text{CO}_2$  повышается с увеличением тока электролиза, и около  $55\%$   $\text{CO}_2$  преобразовывается в  $\text{CO}$  в условиях  $0,6\text{ А}$  и  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом молярное соотношение  $\text{H}_2$  к  $\text{CO}$  составляет около  $2,2$ , что очень близко к идеальному значению  $2$  для последующей реакции  $\Phi$ - $T$ .

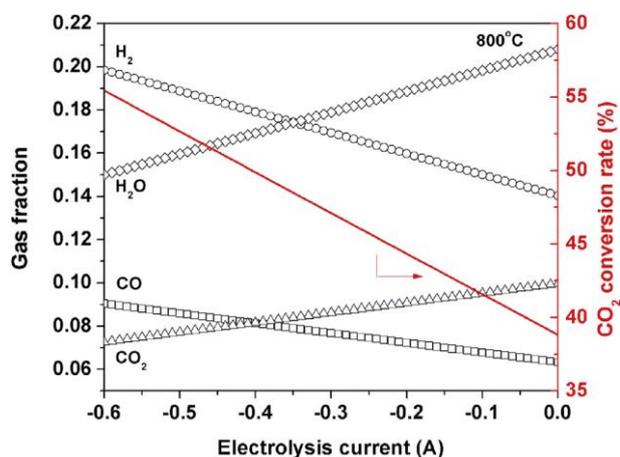


Рис. 5 – Производство газа в зависимости от тока электролиза при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , рассчитанное на основе модели химического равновесия совместного электролиза

Fig. 5 – Gas production as a function of the electrolysis current at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  as predicted by the chemical equilibrium co-electrolysis model

На рис. 6 показано влияние рабочей температуры и фракций входных газов на состав анодных газов в температурном диапазоне от  $800\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  для  $97\%$  ( $\text{CH}_4$ – $x\text{O}_2$ )– $3\%\text{H}_2\text{O}$ , рассчитанное с помощью программы HSC 5.0 на основе минимальной свободной энергии Гиббса. Рассматриваемая фракция  $\text{O}_2$  образуется из ионов кислорода, переносимых через электролит из катодной камеры, при этом, согласно закону Фарадея, скорость его молярного потока пропорциональна плотности тока ионов при электролизе, что предполагает  $100\%$  КПД по току. Равновесному составу газов способствуют многочисленные химические реакции, включая, помимо прочего, ЧОМ ( $\text{CH}_4 + \text{O}^{2-} = \text{CO} + 2\text{H}_2$ ), полное окисление метана ( $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), разложение метана ( $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ ), реакцию ОРСВГ ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ), [20, 22]. На рис. 6 показан равновесный состав продуктов при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  в зависимости от молярного соотношения  $\text{O}_2$  к  $\text{CH}_4$ . При  $x$  меньше  $0,1$  равновес-

ные продукты состоят преимущественно из твердого углерода и водорода, что указывает на то, что в атмосфере с высоким содержанием метана (атмосфера с дефицитом кислорода) реакция разложения метана преобладает над всеми анодными реакциями. С увеличением от 0,1 до 0,5 равновесный состав газа изменился с 10,02% CO + 0,30% H<sub>2</sub>O + 89,50% H<sub>2</sub> + 0,02% CO<sub>2</sub> + 0,16% CH<sub>4</sub> до 28,56% CO + 4,84% H<sub>2</sub>O + 65,33% H<sub>2</sub> + 1,25% CO<sub>2</sub> + 0,02% CH<sub>4</sub> путем дальнейшего окисления C до CO. Здесь селективность углерода заметно снизилась с 76,90 % до 13,06 %, что свидетельствует о том, что реакция осаждения углерода или разложения метана может быть эффективно подавлена введением газообразного кислорода, перенесенного со стороны катода через электролит.

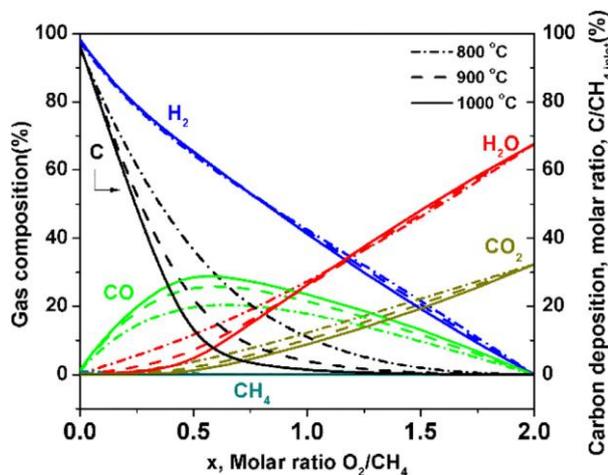


Рис. 6 – Термодинамический прогноз равновесного состава газа для 97%(CH<sub>4</sub>-xO<sub>2</sub>)-3%H<sub>2</sub>O при 800 °C, 900 °C и 1 000 °C  
Fig. 6 – Thermodynamic prediction of the equilibrium gas composition at 800, 900 and 1000 °C for 97% (CH<sub>4</sub>-xO<sub>2</sub>)-3%H<sub>2</sub>O

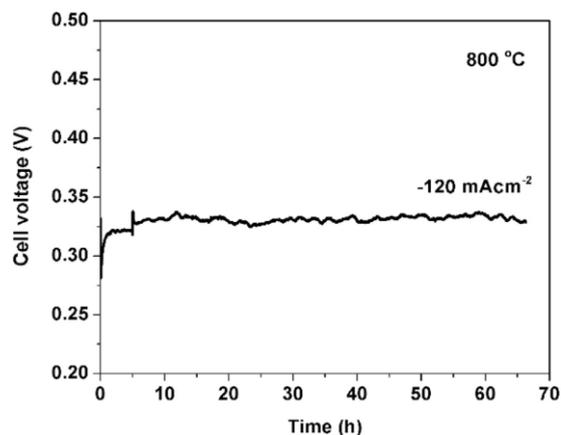
Кроме того, при  $x = 0,5$  в анодной камере образуется высококачественный синтетический газ с селективностью CO и H<sub>2</sub> на уровне 96 % и 93 % и молярным соотношением H<sub>2</sub>/CO на уровне 2,29. При дальнейшем повышении значения  $x$  до 2 фракция CH<sub>4</sub>, участвующая в крекинге с образованием C, снизилась до нуля, что указывает на то, что проблему коксования можно решить повышением плотности тока элемента совместного электролиза с участием метана. Однако, поскольку в атмосфере с высоким содержанием кислорода (с дефицитом метана) реакция полного окисления метана начинает преобладать над всеми анодными реакциями, доля CO и H<sub>2</sub> резко сократилась, а доля CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, наоборот, возросла. На рис. 6 также показано влияние рабочей температуры на состав анодного газа и степень конверсии CH<sub>4</sub> в C. Если принять молярное соотношение O<sub>2</sub> к CH<sub>4</sub>, например, на уровне 0,5, то с повышением рабочей температуры с 800 °C до 1 000 °C равновесный состав газов меняется с 28,56% CO + 4,84% H<sub>2</sub>O + 65,33% H<sub>2</sub> + 1,25% CO<sub>2</sub> + 0,02% CH<sub>4</sub> при 800 °C до

25,36% CO+7,32% H<sub>2</sub>O+65,06% H<sub>2</sub>+2,19% CO<sub>2</sub>+0,06% CH<sub>4</sub> при 900 °C, а затем до 19,73% CO + 11,80% H<sub>2</sub>O + 64,41% H<sub>2</sub>+3,83% CO<sub>2</sub>+0,22% CH<sub>4</sub> при 1 000 °C. Степень конверсии CH<sub>4</sub> в C снизилась с 36,51 % при 800 °C до 22,05 % при 900 °C соответственно, а затем до 13,06 % при 1 000 °C. При этом селективность H<sub>2</sub> составила 84 % при 800 °C, повышаясь до 90 % при 900 °C, а затем до 93 % при 1 000 °C. Селективность CO составила, в свою очередь, 83 % при 800 °C, 92 % при 900 °C и 96 % при 1 000 °C. Молярное соотношение H<sub>2</sub> к CO снизилось с 3,26 при 800 °C до 2,56 при 900 °C, а затем до 2,29 при 1 000 °C, что близко к идеальному значению 2 для последующего процесса Ф-Т. Таким образом, путем создания соответствующих рабочих режимов, исходя из равновесного состава газа, можно частично решить проблему коксования и получить высококачественный синтетический газ. Однако в настоящем исследовании применялись кнопочные элементы с ограниченной площадью электродов (0,33 см<sup>2</sup>), поэтому ток электролиза, вырабатываемый в процессе совместного электролиза с участием метана, не может привести молярное соотношение O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> к нужному значению. В ближайшем будущем мы постараемся исследовать газовый состав твердооксидных элементов или пакета элементов с большей площадью электродов.

### 3.3. Краткосрочная стабильность электролизера в процессе совместного электролиза с участием метана

Кроме того, проведено исследование краткосрочной стабильности элементов SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC для процесса совместного электролиза с участием метана. Временная зависимость напряжения элемента фиксируется при постоянной плотности тока электролиза  $-120 \text{ mA/cm}^2$  и температуре 800 °C. Как показано на рис. 7, начальное напряжение элемента составляет 0,371 В, что соответствует данным, полученным на кривых  $i$ - $V$  (см. рис. 2). В течение 70 ч работы напряжение элементов остается относительно стабильным, с небольшими колебаниями менее 0,05 В.

Микроструктура SFM-SDC для катода и анода после испытания показана на рис. 8, где никаких явных изменений катода SFM-SDC, ведущих к росту гранул или осаждению углерода, не наблюдается (рис. 8a). В связи с тем, что керамические оксиды имеют высокую температуру плавления, осаждение углерода при глубоком электролизе CO<sub>2</sub> можно эффективно подавить добавлением пара. Спектры ЭДС, также полученные с катода SFM-SDC после испытания (рис. 8b), показывают относительно низкий пиковый уровень C наряду с Sr, Fe, Mo, Sm, Ce и кислородных химических элементов. Вероятно, углерод возникает от измерительного прибора, что также подробно описано в нашем предыдущем исследовании [28].



**Рис. 7** – Напряжение элементов SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC в зависимости от времени в процессе совместного электролиза пара/CO<sub>2</sub> с участием метана в условиях  $-120 \text{ mA/cm}^2$  и  $800 \text{ }^\circ\text{C}$

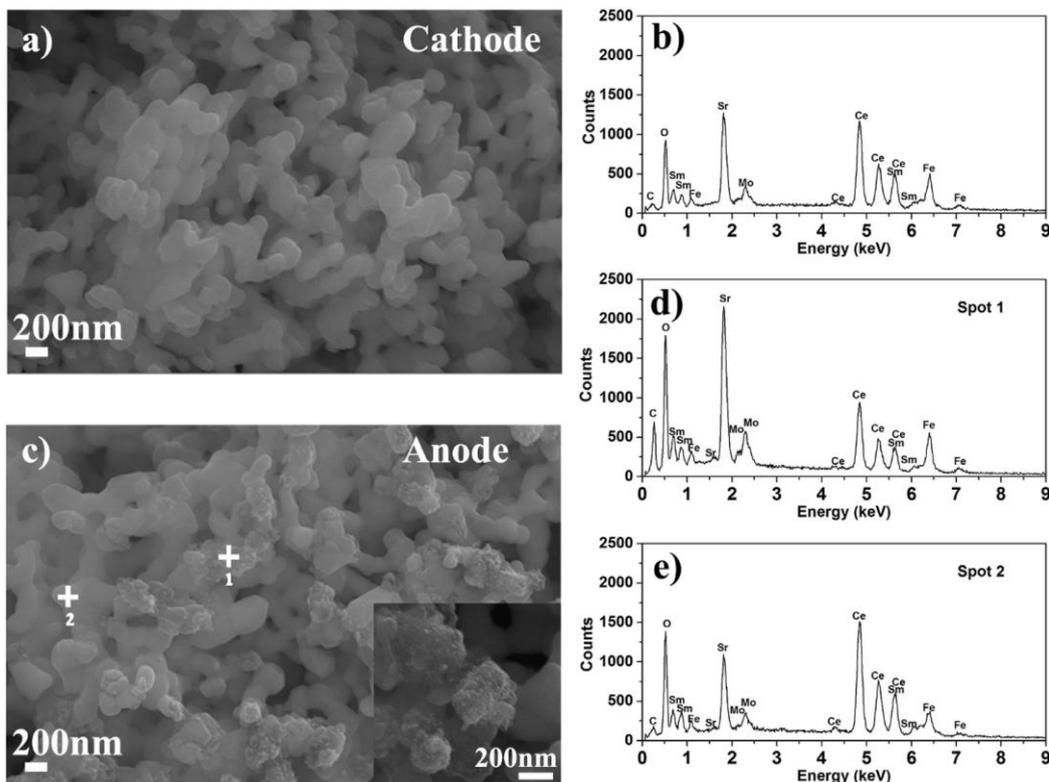
**Fig. 7** – Time dependent cell voltage of SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC cells for the methane assisted steam/CO<sub>2</sub> co-electrolysis cell process at  $-120 \text{ mA/cm}^2$  and  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

На рис. 8с показана морфология анода SFM-SDC, подвергнутого воздействию атмосферы с высоким содержанием CH<sub>4</sub>. Вставка увеличенного изображения показывает поверхность анода SFM-SDC, покрытую некоторым количеством посторонних веществ. С помощью точечной ЭДС-спектроскопии

обнаружены различные области с посторонними веществами и без них и четко установлено, что пики С большей интенсивности находятся в областях с осажденным веществом (рис. 8d-e). Таким образом, к новообразованному инородному веществу относят твердый углерод, который может возникнуть вследствие крекинга метана при низком молярном соотношении O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. По закону Фарадея [21], массовый расход ионов кислорода ( $Q_{O_2}$ ), образующихся при расщеплении пара/CO<sub>2</sub>, пропорционален току электролиза, что предполагает 100 % КПД по току.

$$Q_{O_2} (\text{см}^3) = \frac{i(\text{mA})}{nF(\text{Смоль}^{-1})} \cdot 60 \cdot 22,4. \quad (3)$$

Таким образом, получен эквивалент  $Q_{O_2}$  объемом  $0,557 \text{ см}^3$ , соотносящимся с плотностью тока электролиза  $-120 \text{ mA/cm}^2$ . В этом случае молярное соотношение O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> составляет 0,186, что значительно ниже значения 1,6 – критической величины минимального содержания углерода в соответствии с полученным равновесным составом, приведенным на рис. 6. Поэтому при работе элемента в условиях  $-120 \text{ mA/cm}^2$  и  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  метан неизбежно превращается в углерод.



**Рис. 8** – СЭМ снимки и спектры ЭДС электродов SFM-SDC после испытания в процессе совместного электролиза пара/CO<sub>2</sub> на a, b – катодной стороне и c–e – анодной стороне

**Fig. 8** – SEM images and EDS spectra of the post-test SFM-SDC electrodes in the methane assisted steam/CO<sub>2</sub> co-electrolysis process, a, b) cathode side, c–e) anode side



## 4. Заключение

В настоящем исследовании представлены электрохимические характеристики симметричных элементов SFM-SDC/LSGM/SFM-SDC для совместного электролиза пара/CO<sub>2</sub> с участием метана. Вследствие замены в анодной атмосфере воздуха на увлажненный метан, был на порядок снижен потенциал Нернста. Повышение рабочей температуры и напряжения на элемент может повысить плотность тока электролиза: так, при температуре 850 °C и напряжении ячейки 0,3 В плотность тока электролиза составила –242 мА/см<sup>2</sup>. Однако вогнутая кривизна  $d^2V/di^2 \geq 0$ , а также характеристика Варбурга показывают, что реакция совместного электролиза пара/CO<sub>2</sub> с участием метана ограничена, прежде всего недостаточной скоростью диффузии реактора при высокой плотности тока, но низкой температуре. Влияние условий эксплуатации на равновесный газовый состав атмосферы CO<sub>2</sub>–CO–H<sub>2</sub>O–H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub> определяется с помощью модели химического равновесия совместного электролиза в программной среде HSC на основе минимальной свободной энергии Гиббса. Регулируя соответствующие рабочие условия, можно получить высококачественный синтез-газ высокой степени конверсии CO<sub>2</sub> в CO, а также обладающий идеальным молярным соотношением H<sub>2</sub> к CO для реакции Ф-Т. Элемент продемонстрировал довольно стабильные рабочие характеристики с незначительными колебаниями менее 0,5 В в условиях –120 мА/см<sup>2</sup> и 800 °C, при которых наблюдается осаждение углерода на анодах SFM-SDC после 70-часового испытания, поскольку эквивалентность ионов кислорода, образованных в процессе совместного электролиза, значительно ниже критической величины O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> для минимального содержания углерода.

## Благодарности

Исследование проведено при финансовой поддержке Национального фонда естественных наук Китая (51502207, 51602228), Государственного фонда естественных наук провинции Цзянсу (BK20160380), Государственного фонда естественных наук провинции Хубэй (2016CFB243), Фонда фундаментальных исследований Центрального университета Китая (2042015kf0043, 2042016kf0022), постдокторской программы Научного фонда Китая (2016M590712) и гранта в рамках программы Shell'sGame-Changer (PT53482).

## Acknowledgements

The authors also greatly acknowledge the financial support by Natural Science Foundation of China (51502207, 51602228), Shell's Game-Changer grant (PT53482), Natural Science Foundation of Jiangsu Province of China (BK20160380), Natural Science Foundation of Hubei Province of China (2016CFB243), the Fundamental Research Funds for the Central University (2042015kf0043, 2042016kf0022), and the China Postdoctoral Science Foundation (2016M590712).

## References

- [1] Stoots C., Hartvigsen J., O'Brien J., Herring J. Syngas production via high temperature co-electrolysis of steam and carbon dioxide. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, 2009;6:01101401–01101412.
- [2] Fu Q., Mabilat C., Zahid M., Brisse A., Gautier L. Syngas production via high temperature steam/CO<sub>2</sub> co-electrolysis: an economic assessment. *Energy Environ. Sci.*, 2010;3:1382–1397.
- [3] Graves C., Ebbesen S.D., Mogensen M., Lackner K.S. Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O with renewable or nuclear energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2011;15:1–23.
- [4] Zhan Z., Kobsiriphat W., Wilson J.R., Pillai M., Kim I., Barnett S.A. Syngas production by co-electrolysis of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O: the basis for a renewable energy cycle. *Energy Fuel*, 2009;23:3089–3096.
- [5] Jensen S.H., Larsen P.H., Mogensen M. Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007;32:3253–3257.
- [6] Li Y.H., Li P., Hu B.B., Xia C.R. A nanostructured ceramic fuel electrode for efficient CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O electrolysis without safe gas. *J. Mater. Chem. A*, 2016;4:9236–9243.
- [7] Yang C.H., Li J., Newkirk J., Baish V., Hu R.Z., Chen Y., Chen F.L. Co-electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in a solid oxide electrolysis cell with hierarchically structured porous electrodes. *J. Mater. Chem. A*, 2015;3:15913–15919.
- [8] Im H.N., Jeon S.Y., Lim D.K., Singh B., Choi M., Yoo Y.S., Song S.J., Steam/CO<sub>2</sub> co-electrolysis performance of reversible solid oxide cell with La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-δ</sub> oxygen electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 2015;162:F54–F59.
- [9] Madsen B., Kobsiriphat W., Wang Y., Marks L., Barnett S. Nucleation of nanometer-scale electrocatalyst particles in solid oxide fuel cell anodes. *J. Power Sources*, 2007;166:64–67.
- [10] Martinez-Frias J., Pham A.-Q., Aceves S.M. A natural gas-assisted steam electrolyzer for high-efficiency production of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003;28:483–490.
- [11] Luo Y., Shi Y., Li W., Ni M., Cai N. Elementary reaction modeling and experimental characterization of solid oxide fuel-assisted steam electrolysis cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014;39:10359–10373.
- [12] Ewan B.C., Adeniyi O.D. A demonstration of carbon-assisted water electrolysis. *Energies*, 2013;6:1657–1668.
- [13] Wang Y., Liu T., Fang S., Xiao G., Wang H., Chen F. A novel clean and effective syngas production system based on partial oxidation of methane assisted solid oxide co-electrolysis process. *J. Power Sources*, 2015;277:261–267.
- [14] Lei L.B., Wang Y., Fang S.M., Ren C., Liu T., Chen F.L. Efficient syngas generation for electricity storage through carbon gasification assisted solid oxide co-electrolysis. *Appl. Energy*, 2016;173:52–58.



[15] Wang W., Gorte R.J., Vohs J.M. Analysis of the performance of the electrodes in a natural gas assisted steam electrolysis cell. *Chem. Eng. Sci.*, 2008;63:765–769.

[16] York A.P.E., Xiao T.C., Green M.L.H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Top. Catal.*, 2003;22:345–358.

[17] Chen X.B., Guan C.Z., Xiao G.P., Du X.L., Wang J.Q. Syngas production by high temperature steam/CO<sub>2</sub> co-electrolysis using solid oxide electrolysis cells. *Faraday Discuss.*, 2015;182:341–351.

[18] Alzate-Restrepo V., Hill J.M. Effect of anodic polarization on carbon deposition on Ni/YSZ anodes exposed to methane. *Appl. Catal. A Gen.*, 2008;342:49–55.

[19] Girona K., Laurencin J., Fouletier J., Lefebvre-Joud F. Carbon deposition in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> operated SOFC: simulation and experimentation studies. *J. Power Sources*, 2012;210:381–391.

[20] Wang W., Su C., Wu Y.Z., Ran R., Shao Z.P. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels. *Chem. Rev.*, 2013;113:8104–8151.

[21] Koh J.H., Kang B.S., Lim H.C., Yoo Y.S. Thermodynamic analysis of carbon deposition and electrochemical oxidation of methane for SOFC anodes. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2001;4:A12–A15.

[22] Lin Y.B., Zhan Z.L., Liu J., Barnett S.A. Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel. *Solid State Ionics*, 2005;176:1827–1835.

[23] Horita T., Yamaji K., Kato T., Kishimoto H., Xiong Y.P., Sakai N., Brito M.E., Yokokawa H. Imaging of CH<sub>4</sub> decomposition around the Ni/YSZ interfaces under anodic polarization. *J. Power Sources*, 2005;145:133–138.

[24] Xiao G., Liu Q., Zhao F., Zhang L., Xia C., Chen F. Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6</sub> as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with

La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.87</sub>Mg<sub>0.13</sub>O<sub>3</sub>electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 2011;158:B455–B460.

[25] Wang Y., Zhang H., Chen F., Xia C. Electrochemical characteristics of nanostructured PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+x</sub> cathodes fabricated with ion impregnation process. *J. Power Sources*, 2012;203:34–41.

[26] Su C., Wang W., Ran R., Shao Z.P., Tade M.O., Liu S.M. Renewable acetic acid in combination with solid oxide fuel cells for sustainable clean electric power generation. *J. Mater. Chem. A*, 2013;1:5620–5627.

[27] Xiao G.L., Chen F.L. Ni modified ceramic anodes for direct-methane solidoxide fuel cells. *Electrochem. Commun.*, 2011;13:57–59.

[28] Wang Y., Liu T., Fang S., Chen F. Syngas production on a symmetrical solid oxide H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> co-electrolysis cell with Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6</sub>–Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> electrodes. *J. Power Sources*, 2016;305:240–248.

[29] Virkar A.V., Chen J., Tanner C.W., Kim J.W. The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*, 2000;131:189–198.

[30] Yoon K.J., Lee S.I., An H., Kim J., Son J.W., Lee J.H., Je H.J., Lee H.W., Kim B.K. Gas transport in hydrogen electrode of solid oxide regenerative fuel cells for power generation and hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014;39:3868–3878.

[31] Nechache A., Cassir M., Ringuede A. Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: a review. *J. Power Sources*, 2014;258:164–181.

[32] Zhan Z., Zhao L. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> in solid oxide electrolysis cells. *J. Power Sources*, 2010;195:7250–7254.

[33] Stoots C., O'Brien J., Hartvigsen J. Results of recent high temperature co-electrolysis studies at the Idaho national laboratory. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009;34:4208–4215.



**Driving Technology Advancements To Maximize Terminal Efficiency**

ACI's APAC Bulk Liquid Storage 2020 taking place in Singapore on 13-14 May 2020 will bring together senior representatives from the bulk liquid storage industry to discuss all the latest market updates, developments & business opportunities. The event will cover current key challenges and issues faced by the industry and provide in-depth discussions and analysis of today's Asian & global policies and regulations, followed by recent market dynamics changes impacting on supply & demand trends. The event will provide a strategic & logistic overview of port infrastructures, on-site operations & safety measures and will provide an informative & balanced discussion for participants from across the entire supply chain.

**Exploring The Potential of Bulk Liquid Storage in Asia.**

- Government Initiatives to Increase the Storage Capacity
- Bulk Liquid Storage Market for different Countries

- Understanding the after Impacts of IMO 2020
- Emerging Products after Sulphur Cap 2020
- etc.

Join us in Singapore for two days of unique business opportunities through networking, exchanging perspectives with other industry leaders – all in one exclusive venue.

<https://www.wplgroup.com/aci/event/bulk-liquid-storage-apac/>

