

РАЗДЕЛ 4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 544.47

ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ БОРГИДРИДА НАТРИЯ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

О.В. Нецкина, О.В. Комова, В.И. Симагина

Была исследована генерация водорода из водно-щелочных растворов боргидрида натрия в проточном реакторе, в котором перемешивание гранулированных катализаторов (12%Со/Сибунит-6, 12%Со/ФАС, 12%Со/ФАС-М, 12%Со/МеКС) осуществляется выделяющимися пузырьками газа. Было показано, что при такой организации процесса полное превращение гидрида достигается даже при четырехкратном снижении количества катализатора по сравнению с плотноупакованным каталитическим слоем. По-видимому, при неполном заполнении реактора реализуется режим идеального перемешивания, снимающий внешне-диффузионные ограничения. Было отмечено, что для растворов с концентрацией боргидрида натрия меньше 1,32 М отсутствует влияние диффузии реагентов в порах гранулированных катализаторов на скорость газогенерации. Однако с ростом концентрации боргидрида натрия усиливается внутридиффузионное торможение генерации водорода. При этом скорость диффузии компонентов реакционной смеси зависит от пористой структуры. Кроме того, микропоры углеродного носителя являются местом локализации каталитически активных кобальтовых частиц, что делает их недоступными для реагентов.

В результате выполненных исследований было продемонстрировано, что в проточном реакторе перемешивание гранулированных катализаторов выделяющимися пузырьками водорода устраняет внешнедиффузионные ограничения и скорость генерации водорода из водно-щелочных растворов боргидрида натрия определяется доступностью активного компонента, а также скоростью диффузии реагентов в порах гранулированных кобальтовых катализаторов при подаче высококонцентрированных растворов в реактор.

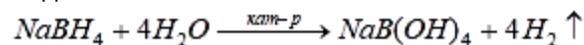
Ключевые слова: боргидрид натрия, получение водорода, гидролиз гидридов, водно-щелочной раствор, концентрация, проточный реактор, гранулированный катализатор, идеальное перемешивание, время контакта, диффузия

ВВЕДЕНИЕ

Разработка высокоэффективных электрохимических источников электроэнергии на основе низкотемпературных топливных элементов с протоннообменной мембраной невозможна без создания компактных систем хранения и генерации водорода. В настоящее время предлагается использовать компримированный [1], адсорбированный [2] и химически связанный водород [3]. Среди химических соединений наиболее привлекательны гидриды, которые являются лидерами по массовому и объемному содержанию водорода [4]. Так, например, плотность водорода в боргидриде калия (KBH₄) составляет 0,083 г/см³, в боргидриде натрия (NaBH₄) - 0,112 г/см³ и в амминборане (NH₃BH₃) - 0,145 г/см³, что превышает плотность жидкого водорода (0,07 г/см³). При их гидролизе вода также служит дополнительным источником водорода. Следует отметить, что большинство гидридов бурно реагируют с водой, за исключением амминборан, боргидрида натрия и калия. Однако для достижения полной конверсии этих

гидридов при температурах окружающей среды требуются катализаторы.

Анализ публикаций последних трех лет [5,6] показал, что основной интерес исследователей сосредоточен на изучении каталитического гидролиза боргидрида натрия, т.к. этот гидрид стабилен при хранении, коммерчески доступен и при взаимодействии с водой выделяется небольшое количество тепла.



Для организации непрерывной генерации водорода процесс проводят в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора [7]. Было отмечено, что при низкой концентрации водно-щелочных растворов боргидрида натрия газ выделяется в виде маленьких пузырьков, которые легко диффундируют с током жидкости. Однако при возрастании содержания гидрида в растворе или использовании высокоактивных катализаторов наблюдается бурное газовыделение, сопровождающееся коалисценцией пузырьков и переходом режима движения газовой фазы в потоке жидкости из пузырькового к снарядному (длина пузырька в несколько раз больше

его диаметра) или даже поршневному, когда большие газовые пузыри перемещаются между жидких перемычек. При реализации вышеописанных гидродинамических режимов существенно возрастает сопротивление каталитического слоя и уменьшается смачиваемость зерна катализатора рабочим раствором, что отрицательно влияет на скорость генерации водорода. Увеличить эффективность массообменных процессов в проточном реакторе можно за счет оптимизации движения жидкой и газовой фаз через каталитический слой. В данной работе был изучен процесс генерации водорода из водно-щелочных растворов боргидрида натрия в проточном трубчатом реакторе при перемешивании гетерогенного катализатора за счет выделяющихся пузырьков газа.



Рисунок 1 – Прототип генератора водорода с проточным трубчатым реактором, в котором реализован режим перемешивания катализатора за счет выделяющихся пузырьков газа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стенд для исследования генерации водорода в режиме перемешивания катализатора выделяющимися пузырьками газа (Рис. 1) включает узел подачи и дозирования водно-щелочного раствора боргидрида натрия, каталитический трубчатый реактор, систему охлаждения, ловушку для удаления примеси щелочи из полученного газа, а также измери-

тель объема образующегося водорода – газовые часы. Концентрация гидрида (NaBH_4 , Sigma-Aldrich) в рабочем растворе составляла от 0,12 до 6,6 М. Для его стабилизации добавляли гидроксид натрия (NaOH , ГОСТ 4328-77) в количестве 1% (мас.). Скорость подачи раствора 0,47 мл/мин. Все эксперименты были выполнены без внешнего нагрева (20-23 °С).

В работе использовали кобальтовые катализаторы, приготовленные на углеродных носителях Сибунит-6 (ИГПУ СО РАН); ФАС, ФАС-М, МеКС (ЭНПО «Неорганика») методом пропитки по влагоемкости водными раствором хлорида кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 4525-77). После стадии пропитки катализаторы сушили на воздухе под ИК-лампой (50-60°C), а затем в сушильном шкафу при 110–130°C в течение 2 ч. Расчетное содержание кобальта составило 12 мас. %.

Удельную поверхность и распределение пор по размеру определяли по тепловой десорбции азота.

Электронно-микроскопические изображения были получены на электронном микроскопе JEM-2010 – ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1.4 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исследования проводили в трубчатом реакторе с отсеком для гранулированного катализатора объемом 4,9 см³. Было установлено, что в случае его неполного заполнения, наблюдается самоорганизация «кипящего слоя» за счет пузырьков водорода, выделяющихся из раствора боргидрида натрия. Была получена зависимость скорости генерации водорода от степени заполнения реактора катализатором: 100 % - 2,4 г; 50 % - 1,2 г; 25 % - 0,6 г. Согласно результатам, представленным на Рис. 2, объем выделяющегося водорода из 0,12М NaBH_4 раствора слабо зависит от количества 12%Со/Сибунит-6 катализатора, особенно в течение первого часа. По-видимому, при переходе от плотноупакованного каталитического слоя к «кипящему слою» массообмен значительно увеличивается, что позволяет достичь полной конверсии гидрида даже при четырехкратном снижении количества катализатора. Следует отметить, что при плотной упаковке 0,6 г катализатора скорость генерации водорода и выход водорода через три часа не превысил 250 см³. Следовательно, при неполном заполнении реактора реализуется режим идеального перемешивания, снимающий внешне диффузионные ограничения.

ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ БОРГИДРИДА НАТРИЯ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

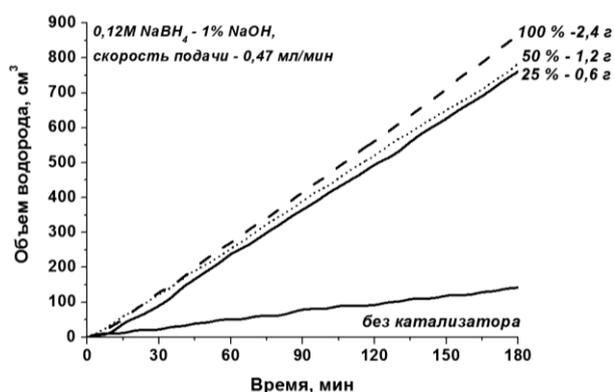


Рисунок – 2 Генерация водорода при различной степени заполнения реактора 12%Co/Сибунит-6 катализатором с размером зерна 1-0,5 мм.

Если перемешивание реагентов в проточном реакторе минимизирует вклад внешней диффузии в общую скорость генерации водорода, то уменьшение размера катализатора способствует увеличению массопереноса реагентов внутри его зерна. В проточном реакторе минимальный размер катализатора ограничивается размером ячеек проницаемой перегородки, фиксирующий каталитический слой. При изготовлении нашего реактора для этой цели была использована сетка с ячейкой 0,3 мм, поэтому размер зерна катализатора должен превышать эту величину. Варьируя размеры зерна 12%Co/Сибунит-6 катализатора от 0,5 до 3 мм, было изучено влияние внутренней диффузии на скорость генерации водорода из 0,12 М раствора боргидрида натрия, стабилизированного 1 мас% гидроксида натрия.

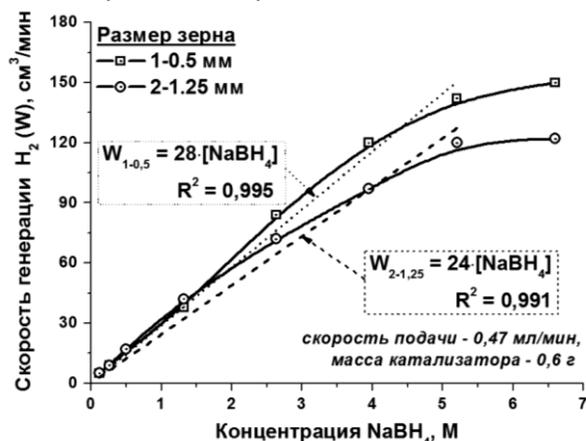


Рисунок – 4 Скорость генерации водорода в присутствии 12%Co/Сибунит-6 катализатора с размером зерна 1-0,5 и 2-1,25 мм при варьировании концентрации раствора гидрида.

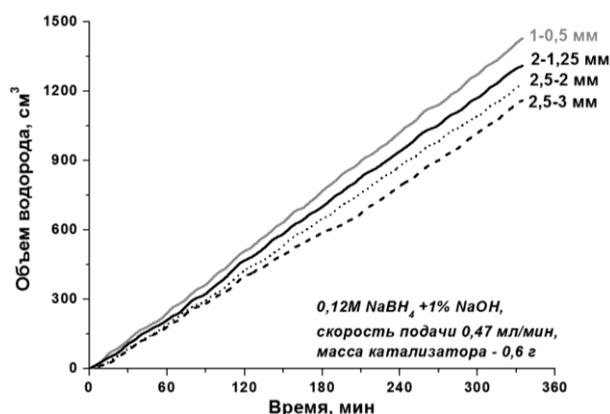


Рисунок – 3 Генерация водорода в присутствии 12%Co/Сибунит-6 катализатора при варьировании его размера зерна.

Из Рис. 3 видно, что при увеличении размера зерна переноса реагентов в пористом пространстве катализатора тормозит скорость реакции, но не так существенно как можно было бы ожидать. Так, увеличение размера зерна в 3 раза снижает скорость реакции всего на 25 % - с 4 до 3 см³/мин. Столь небольшое влияние обусловлено макропористой структурой исходного углеродного носителя Сибунит-6 [8], т.к. развитая система транспортных пор (макропор и мезопор) обеспечивает быстрый доступ реагентов к активным центрам катализатора. Тем не менее, вклад внутренней диффузии становится существенным в растворах гидрида с концентрацией более 1,32 М, т.к. наблюдается снижение скорости реакции с ростом зерна катализатора (Рис. 4).

Следует отметить, что интенсивный массообмен, в том числе быстрая диффузия газообразного водорода из пор, обеспечивает монотонный рост скорости генерации водорода с повышением концентрации боргидрида натрия в водно-щелочном растворе до 5,5 М (Рис. 4) как для 12%Co/Сибунит-6 катализатора с размером зерна 1-0,5 мм, так и 2-1,25 мм. При дальнейшем увеличении концентрации скорость реакции практически остается постоянной. Можно предположить, что вся поверхность активных центров кобальтового катализатора полностью занята реагентами, и скорость генерации водорода преимущественно определяется скоростью взаимодействия гидрида с водой.

Увеличения длины пробега молекул реагентов в порах с ростом размера зерна катализатора является не единственной причиной снижения скорости реакции. На диффузию компонентов реакционной смеси внутри зер-

на катализатора также оказывает влияние пористая структура – размера, формы и извилистости пор, их взаимного расположения. В нашем исследовании была изучена генерация водорода из водно-щелочного 0,12 М раствора боргидрида натрия в присутствии кобальтовых катализаторов (Рис. 5), нанесенных на углеродные носители с разной пористой структурой (Табл. 1). Сопоставление полученных кинетических данных с текстурными характеристиками углеродных материалов показало, для 12%Со/ФАС катализатора с минимальным количеством макропор наблюдается наименьшая скорость реакции. Кроме того, для него характерен большой объем микропор, которые часто являются местом локализации активного компонента (Рис. 6), как было установлено в работе [9]. Недоступность кобальтовых частиц для реагентов также негативно отражается на скорости генерации водорода. Сокращение объема микропор и развитие макропористой структуры за счет изменения условий окислительной активации ФАС-М (Табл. 1) [10] обеспечило рост скорости генерации водорода по сравнению с 12%Со/ФАС (Рис. 5). Достигнутое значение скорости превосходит скорость генерации водорода для 12%Со/МеКС, несмотря на большой объем транспортных мезо- и макропор в исходном носителе МеКС. Это позволяет сделать заключение, что частичное блокирование активного компонента в микропорах является основной причиной снижения скорости генерации водорода.

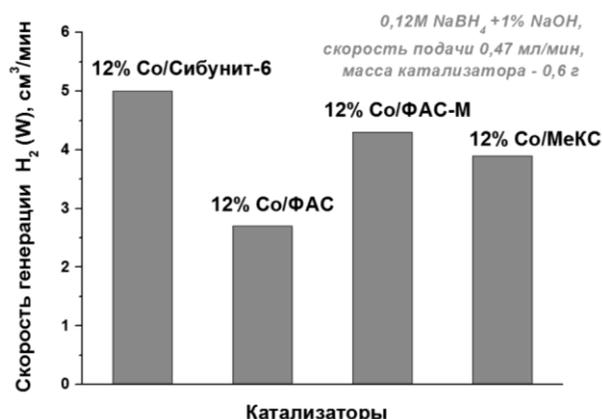


Рисунок – 5 Скорость генерации водорода из водно-щелочного 0,12 М раствора NaBH₄ в присутствии кобальтовых катализаторов, нанесенных на разные углеродные носители. Размер зерна 1-0,5 мм



Рисунок – 6 Локализация кобальтовой частицы в поре 12%Со/ФАС катализатора.

Таблица 1. Текстуальные характеристики исходных углеродных носителей.

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{макро} , см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
Сибунит-6	391	-	0,22	0,30	5,27
ФАС	1535	0,42	0,53	0,05	2,95
ФАС-М	840	0,16	0,25	0,23	4,83
МеКС	1355	0,5	0,37	0,74	4,20

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было выполнено исследование закономерностей генерации водорода в проточном трубчатом реакторе при перемешивании катализаторов за счет выделяющихся пузырьков газа из водно-щелочных растворов боргидрида натрия. Было показано, что самоорганизация «кипящего слоя» обеспечивает полное превращение гидрида даже при четырехкратном снижении количества катализатора по сравнению с плотноупакованным каталитическим слоем. Следовательно, реали-

зуется режим идеального перемешивания, снимающий внешнедиффузионные ограничения.

Было установлено, что внутридиффузионное торможение скорости генерации водорода возникает при подаче в реактор раствора боргидрида натрия с концентрацией выше 1,32 М. При этом отмечено, что на диффузию компонентов реакционной смеси внутри зерна катализатора оказывает влияние пористая структура, от которой зависит скорость доставки реагентов к активным центрам кобальтовых катализаторов. Так, наличие развитой

ИЗУЧЕНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ БОРГИДРИДА НАТРИЯ В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ С КИПЯЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

системы мезо- и макропор в 12%Co/Сибунит-6 катализаторе обеспечивает быстрый транспорт реагентов к кобальтовым частицам. Наличие микропор в исходных углеродных носителях ФАС и МеКС приводит к частичной локализации в них активного компонента, что отрицательно сказывается на скорости генерации водорода. Таким образом, при выборе гранулированного углеродного носителя для катализаторов гидролиза боргидрида натрия необходимо учитывать распределение пор по размеру, которое должно обеспечивать не только быструю диффузию реагентов к каталитически активной поверхности, но её доступность.

Работа выполнена по проекту № 0303-2015-0002. Авторы работы выражают признательность Тайбан Е.С. и Лютковой А.Н. за помощь в исследовании катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhevago N.K., Chabak A.F., Denisov E.I., Glebov V.I., Korobtsev S.V. Storage of cryo-compressed hydrogen in flexible glass capillaries // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – № 16. – P. 6694-6703.
2. Kunowsky M., Suárez-García F., Linares-Solano A. Adsorbent density impact on gas storage capacities // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – V. 173. – P. 47-52.
3. Lototsky M.V., Tolj I., Pickering L., Sita C., Barbir F., Yartys V. The use of metal hydrides in fuel cell applications // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – V. 27. – P. 3-20.
4. Симагина В.И., Нецкина О.В., Комова О.В. Гидридные материалы – компактная форма хранения водорода для портативных топливных элементов // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – 10. – С. 54-64.
5. Paskevicius M., Jepsen L.H., Schouwink P., Černý R., Ravnsbæk D.B., Filinchuk Y., Dornheim M., Besenbacher F., Jensen T.R. Metal borohydrides and derivatives-synthesis, structure and properties //

Chemical Society Reviews. – 2017. – V. 46. – P. 1565-1634.

6. Ley M.B., Meggouh M., Moury R., Peinecke K., Felderhoff M. Development of hydrogen storage tank systems based on complex metal hydrides // Materials. – 2015. – V. 8. – P. 5891-5921.

7. Vilarinho-Franco T., Tenu R., Delmas J., Heitzmann M. Capron P., Goutaudier C. Lifetime Analysis of a Hydrogen Generator by Hydrolysis of Sodium Borohydride // Energy Procedia. – 2013. – V. 36. – P. 1192-1201.

8. Netskina O.V., Tayban E.S., Moiseenko A.P., Komova O.V., Mukha S.A., Simagina V.I. Removal of 1,2-dichlorobenzene from water emulsion using adsorbent-catalysts and its regeneration // Journal of Hazardous Materials. – 2015. – V. 285. – P. 84-93.

9. Simonov P.A., Likholobov V.A. Physicochemical aspects of preparation of carbon-supported noble metal catalysts: in book Catalysis and Electrocatalysis at nanoparticles surfaces: edied by Wieckowski A., Savinova E.R., Vayenas K.G.. New York: Marcel Dekker Inc. 2003. P. 409-454.

10. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М: Металлургия. 2000. 352 с.

Нецкина Ольга Владимировна – к.х.н., старший научный сотрудник Лаборатории исследования гидридных соединений ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3307458, e-mail: netskina@catalysis.ru

Комова Оксана Валентиновна – к.х.н., научный сотрудник Лаборатории исследования гидридных соединений ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3307458, e-mail: komova@catalysis.ru

Симагина Валентина Ильинична – д.х.н., профессор, заведующая Лабораторией исследования гидридных соединений ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3307336, e-mail: simagina@catalysis.ru