

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА ПРИ ГИДРОТЕРМОЛИЗЕ АММИНБОРАНА ОТ РАЗМЕРА ЕГО ЧАСТИЦ

А. М. Горлова, О. В. Комова, О. В. Нецкина, В. И. Симагина

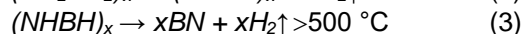
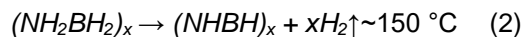
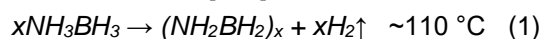
В работе продемонстрирована высокая эффективность гидротермолиза NH_3BH_3 , состоящего из последовательно протекающих стадий его гидролиза и термолиза, как процесса получения H_2 с высокой скоростью при температуре внешнего нагрева $90^\circ C$. Методом РФА установлено, что наибольшей реакционной способностью обладают частицы NH_3BH_3 , характеризующиеся меньшим размером ОКР. Разделение гидроксида на фракции и испытание его в гидротермолизе выявило, что изменение размера частиц от 0,2 до 0,9 мм практически не влияет на скорость этого процесса. Использование частиц NH_3BH_3 с размером >1 мм неэффективно, поскольку не обеспечивает сопряжение стадий гидролиза и термолиза. Показано, что термолиз частиц NH_3BH_3 , покрытых слоем воды, протекает в 10 раз быстрее по сравнению с термолизом исходного NH_3BH_3 , кроме того, уменьшается индукционный период и увеличивается выход H_2 . Полагаем, что это может быть связано с образованием на первой стадии процесса борной кислоты (инициатора термолиза NH_3BH_3), с увеличением дисперсности гидроксида, а также с дестабилизирующим действием полярных молекул воды. Добавление к крупной малореакционной фракции NH_3BH_3 раствора $CoCl_2$ или $NiCl_2$ ($H_2O/NH_3BH_3 = 2$, $NH_3BH_3/MCl_2 = 500$ в молях) вместо воды обеспечивает формирование нанодисперсного катализатора в зоне реакции, в результате чего скорость первой высокоэкзотермичной стадии гидролиза NH_3BH_3 увеличивается, что запускает с высокой скоростью последующую стадию термолиза.

Ключевые слова: амминборан, гидрид, хранение водорода, получение водорода, гидротермолиз, термолиз, гидролиз, сопряжение процессов, размер частиц, хлорид никеля, хлорид кобальта, катализ.

ВВЕДЕНИЕ

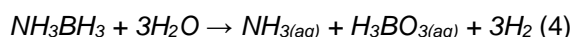
Гравиметрическая емкость системы по водороду (ГЕС H_2) – основной показатель активно разрабатываемых в настоящее время компактных систем хранения водорода [1]. Эта величина определяется как отношение массы выделившегося H_2 к общей массе водородгенерирующей системы, включая реагенты, модификаторы и катализаторы. Особое внимание при разработке таких систем обращено к амминборану (NH_3BH_3 , АБ), который является одним из лидеров среди гидридов по содержанию водорода (19,6 мас.%, 145 кг/м³). Важно, что АБ – твердое кристаллическое вещество, стабильное даже в условиях влажного воздуха [2].

Дегидрирование АБ в твердой фазе происходит ступенчато с выделением 3 эквивалентов (экв.) H_2 [3, 4]. Этот топохимический процесс сопровождается небольшим выделением тепла: $\Delta H^0 = -22$ и -15 кДж/моль при выделении первого и второго эквивалентов H_2 , соответственно [5, 6]:



К сожалению, использование термолиза АБ без его модификации, а также целенаправленного изменения реакционных свойств данного гидроксида малоэффективно. В начальный период требуется внешний подвод тепла для преодоления высокого активационного барьера (130–180 кДж/моль [7]), в связи с этим ниже $100^\circ C$ выделение H_2 характеризуется наличием длительного индукционного периода, связанного со стадией зародышеобразования [8]. Выше $120^\circ C$ генерация H_2 осложняется образованием побочных токсичных газовых продуктов (диборан, боразин и др.) [9]. Проблемой также является вспенивание полиаминборана ($(NH_2BH_2)_x$, ПАБ) [10]. Таким образом, для увеличения практической значимости этого процесса необходимо снизить температуру внешнего нагрева реактора ($<100^\circ C$), обеспечив высокие показатели скорости генерации водорода. Снижение температуры, как правило, приводит к уменьшению содержания примесей в выделяющемся водороде и вспенивания ПАБ.

В 2011 году был предложен новый подход к получению H_2 из NH_3BH_3 – гидротермолиз (ГТ), который заключается в нагревании гидрида с небольшим иницирующим количеством воды (меньше, чем требуется для проведения процесса гидролиза АБ со 100 % выходом (4)) [11, 12, 13]. В ходе ГТ АБ происходит сопряжение высокоэкзотермичного процесса гидролиза NH_3BH_3 ($\Delta H^0 = -155$ кДж/моль) [14] (4) с его термолизом (1), (2), требующим нагрева для преодоления активационного барьера.



При относительно низких температурах внешнего нагрева реактора (85–90 °С) достигнуты высокие показатели скорости генерации водорода и ГЭС H_2 (более 7 мас. %). Температура и соотношение вода / АБ являются важными параметрами, определяющими кинетику этого процесса. В литературе также рассмотрен вариант проведения каталитического ГТ АБ посредством замены воды на водный раствор хлорида никеля или кобальта с формированием активных нанодисперсных частиц катализатора непосредственно в реакционной среде [15]. Достигнут высокий показатель гравиметрической емкости системы по H_2 – 7,6 мас. % – за 20 минут реакции при внешнем нагреве 85 °С.

Анализ литературы, посвященной термолизу АБ (1-3), показывает значительное влияние дисперсности АБ на температуру и скорость процесса [2]. Так, показано, что большей реакционной способностью обладает АБ, внесенный в пористое пространство различных матриц [16]. На данный момент при проведении процесса ГТ АБ используют промышленно выпускаемый либо синтезируемый в лаборатории АБ, состоящий из частиц различного размера. Целью этого исследования является разделение исходного АБ на фракции и исследование скорости протекания его ГТ, в т. ч. каталитического, в зависимости от размера гранул гидрида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

NH_3BH_3 (96 %) был приготовлен и охарактеризован в [15]. Согласно рентгенофазовому анализу (РФА), средний размер области когерентного рассеивания (ОКР) составил 70 нм. Разделение NH_3BH_3 на фракции производилось путем отсева на лабораторных ситах С12/38 с различными размерами ячеек.

Методика проведения гидролиза, термолиза и гидротермолиза АБ подробно описана в работах Горловой А. М. и Wahab М. А.

[15, 17]. При проведении гидротермолиза навеску АБ загружали в стеклянный реактор, далее микропипеткой капали воду, реактор герметизировали, опускали в разогретую масляную баню, измеряли количество выделяющегося H_2 газовой бюреткой и температуру внутри реакционного слоя. Температура бани составляла 85 или 90 °С в зависимости от эксперимента, мольное соотношение $H_2O/AB = 1,5$ или 2. В случае каталитического ГТ АБ вместо воды добавляли 0,056 М раствор хлоридов кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, ГОСТ 4525-77, Экрос) или никеля ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, ГОСТ 4538-79, Экрос), соблюдая мольные соотношения $H_2O/AB = 2$ и $AB/MCl_2 = 500$.

В экспериментах по термолизу 100 мг АБ (размер частиц <0,5 мм) или смесь 46 мг АБ с 2,4 мг (5 мас.%) H_3BO_3 (ГОСТ 9656-75) загружали в стеклянный реактор, герметизировали, опускали в разогретую до 90 °С масляную баню и измеряли количество выделяющегося H_2 . Аналогично проводили гидролиз АБ, помещая в реактор 5 мл 0,2 М раствора NH_3BH_3 .

РФА исходного NH_3BH_3 и продуктов его гидротермолиза проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance с линейным детектором Lynxeye с использованием монохроматизированного $CuK\alpha$ -излучения. Измерения проводили в диапазоне 2θ от 10° до 80° с шагом в 0,05 и временем накопления 2 с в каждой точке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены кинетические профили гидролиза, термолиза и гидротермолиза АБ.

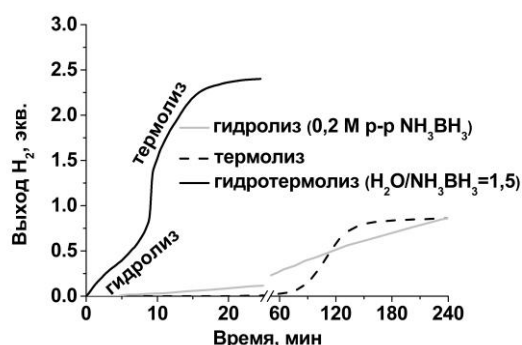


Рисунок 1 – Сравнение различных процессов выделения H_2 из NH_3BH_3 . $T_{нагрева} = 90$ °С, размер частиц АБ (d) < 0,2 мм

Видно, что при одной и той же температуре скорость генерации и выход H_2 значительно выше в случае ГТ АБ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА ПРИ ГИДРОТЕРМОЛИЗЕ АММИНБОРАНА ОТ РАЗМЕРА ЕГО ЧАСТИЦ

В отличие от термолиза, ГТ АБ не имеет индукционного периода. Таким образом, этот процесс наиболее перспективен для высокоскоростной генерации H_2 , что зачастую требуется в портативных энергоустановках.

В отсутствие катализаторов и модификаторов ГТ АБ протекает при температуре $>85^\circ C$ (рисунок 2). При $T = 85^\circ C$ имеет место только первая стадия ГТ АБ – гидролиз.

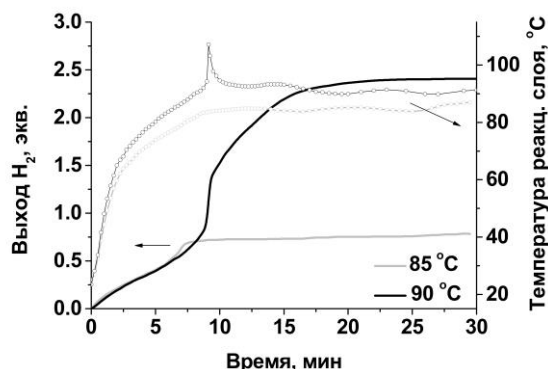


Рисунок 2 – Влияние температуры на выделение H_2 из АБ ($d = 0,4-0,5$ мм). $H_2O/NH_3BH_3 = 2$

Отличительной особенностью ГТ АБ является наличие резкого и сильного саморазогрева реакционного слоя, который соответствует скачку скорости выделения H_2 при переходе к термолизу (второй стадии ГТ АБ). Поскольку вода является реагентом, ее количество оказывает влияние на скорость ГТ АБ. Однако по данным на рисунке 3 видно, что увеличение соотношения H_2O/AB с 1,5 до 2 не приводит к существенному изменению показателей процесса при температуре нагрева $90^\circ C$.

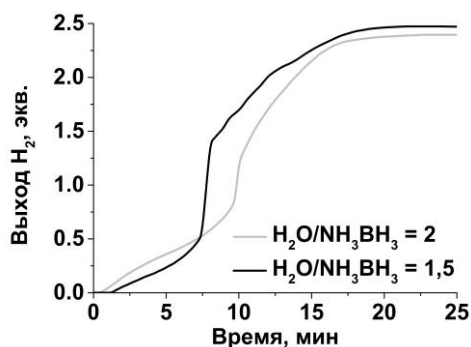


Рисунок 3 – Зависимость скорости генерации и выхода H_2 в ходе ГТ АБ от соотношения H_2O/NH_3BH_3 . $T_{нагрева} = 90^\circ C$, $d = 0,4-0,5$ мм

Несмотря на это, при прочих равных условиях использование меньшего количества воды обеспечивает более высокий показатель ГЕС H_2 .

Гидротермолиз АБ – процесс, включающий стадии твердофазного превращения АБ. Известно, что для топочимических реакций важным параметром является размер реагирующих частиц. Действительно, на первой стадии ГТ АБ (гидролиз) реакция происходит на границе раздела АБ/вода. Это значит, что скорость реакции определяется величиной площади контакта этих фаз, которая растет при уменьшении размера частиц АБ. С другой стороны, для стадии термолиза АБ увеличение дисперсности его частиц также важно с точки зрения снижения температуры их плавления и более быстрого протекания стадии зародышеобразования [16].

По данным на рисунках 4 а, б видно, что сопряжение процессов гидролиза и термолиза, а также саморазогрев реакционного слоя, характерные для ГТ АБ, наблюдаются только для частиц АБ, размер которых не превышает 1 мм. Причем варьирование размеров ниже этой величины не приводит к значительным изменениям в кинетике выделения H_2 .

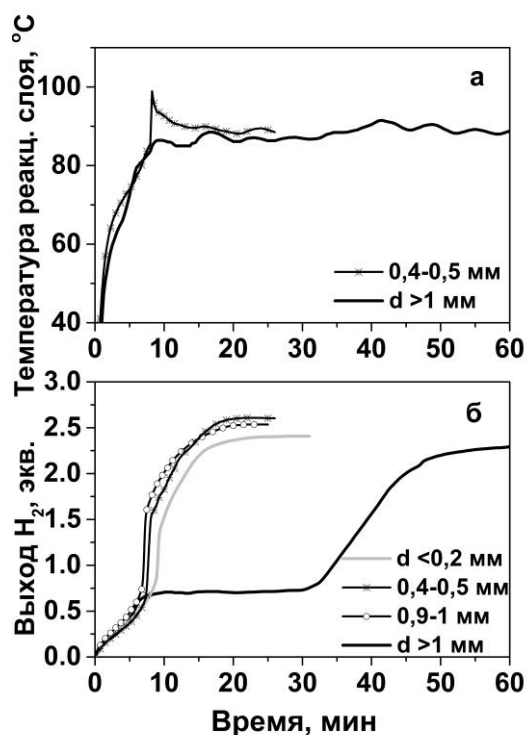


Рисунок 4 – (а) Температура реакционного слоя и (б) кинетический профиль выделения H_2 для ГТ АБ различных фракций. $T_{нагрева} = 90^\circ C$, $H_2O/AB = 1,5$

Методом РФА было показано, что средний размер ОКР непрореагировавшего АБ увеличивается и составляет более 100 нм.

Это свидетельствует о том, что в реакцию преимущественно вступают высокодисперсные частицы АБ.

В случае крупной фракции АБ (>1 мм) процесс представляет собой две последовательно протекающих несопряженных реакции – сначала гидролиз, затем термолиз (рисунок 4 б). В результате время достижения максимального выхода H_2 увеличивается в 2 раза относительно ГТ более мелкой фракции АБ. Можно предположить, что крупные частицы АБ с $d > 1$ мм состоят из кристаллитов размером более 70 нм.

Однако, по сравнению с термолизом исходного АБ, вторая стадия процесса с участием АБ > 1 мм и воды оказывается гораздо более эффективной с точки зрения как выхода, так и скорости генерации H_2 . По данным на рисунке 5 видно, что при обработке водой скорость термолиза АБ возрастает в 10 раз, индукционный период снижается с 45 до 30 минут. Такой рост показателей может быть связан, во-первых, с увеличением дисперсности части АБ в результате рекристаллизации, во-вторых, с образованием на первой стадии борной кислоты, которая является инициатором термолиза АБ, что продемонстрировано на рисунке 5, и, наконец, с дестабилизацией решетки АБ полярными молекулами воды [17, 18].

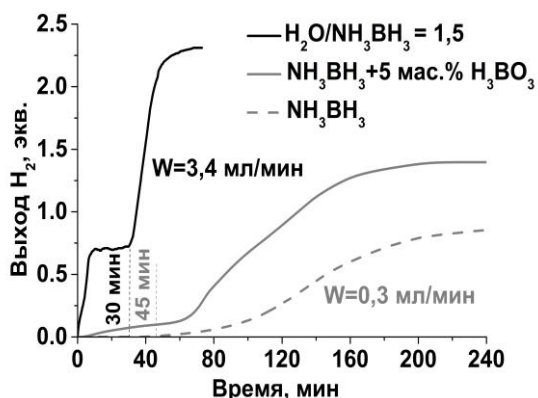


Рисунок 5 – Кинетические профили ГТ крупной фракции АБ (>1 мм), термолиза исходного АБ и смеси АБ+5 мас.% H_3BO_3 . $T_{нагрева} = 90^\circ C$

Таким образом, эффективность термолиза даже крупной фракции АБ можно значительно повысить, если предварительно обработать его небольшим количеством воды.

Осуществление процесса ГТ АБ в случае крупной фракции гидроксида оказалось возможным при использовании вместо воды 0,056 М раствора $CoCl_2$ или $NiCl_2$ (рисунок 6).

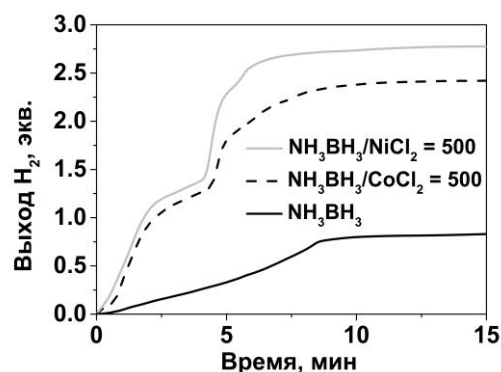


Рисунок 6 – Выделение H_2 при ГТ крупной фракции АБ (>1 мм) в присутствии $CoCl_2$ и $NiCl_2$. $T_{нагрева} = 90^\circ C$, $H_2O/AB = 2$

Это позволило в 4 раза повысить среднюю скорость процесса относительно некаталитического ГТ. В присутствии более эффективного $NiCl_2$ зарегистрировано ГЭС $H_2 = 7,7$ мас.% через 12 мин. Напомним, что при термолизе исходного АБ только индукционный период составляет около 1 ч., а через 3 ч. ГЭС H_2 достигает всего 5,5 мас. % (рисунок 1). ПЭМ продуктов ГТ АБ в присутствии $CoCl_2$ и $NiCl_2$ показала, что в ходе реакции хлориды восстанавливаются с образованием аморфной каталитически активной фазы [15], причем размер частиц этой фазы меньше в случае $NiCl_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, продемонстрирована высокая эффективность гидротермолиза АБ при температуре $90^\circ C$. При этом увеличение соотношения H_2O/AB с 1,5 до 2 не приводит к существенному изменению показателей процесса, однако использование меньшего количества воды обеспечивает более высокий показатель ГЭС H_2 . Проведенный РФА позволил установить, что размер ОКР непрореагировавшего АБ больше по сравнению с исходным, что подтверждает высокую реакционную способность более дисперсных частиц АБ. Показано, что при использовании частиц АБ >1 мм не происходит сопряжения стадий гидролиза и термолиза, в результате чего время достижения максимального выхода H_2 увеличивается в 2 раза относительно ГТ более мелкой фракции АБ. Полагаем, что это обусловлено низкой площадью контакта реагирующих фаз. Однако, по сравнению с термолизом исходного АБ, вторая стадия процесса с участием АБ > 1 мм и воды оказывается гораздо более эффективной с точки зрения как выхода, так и скорости генерации H_2 . Использование растворов $CoCl_2$ и $NiCl_2$

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА ПРИ ГИДРОТЕРМОЛИЗЕ АММИНБОРАНА ОТ РАЗМЕРА ЕГО ЧАСТИЦ

($\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{MCl}_2 = 500$) вместо воды позволяет обеспечить сопряжение стадий гидролиза и термолиза АБ в случае ГТ частиц АБ >1 мм. Данный эффект связан с восстановлением хлоридов металлов в реакционной среде с формированием высокодисперсного катализатора. В присутствии более эффективного NiCl_2 достигнуто ГЭС $\text{H}_2 = 7,7$ мас.% всего за 12 мин.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710089-7). Авторы благодарят Кайля Н. Л. за синтез NH_3BH_3 и помощь в экспериментах, Булавченко О. А. за проведение РФА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Niaz S., Manzoor T., Pandith A.H. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2015. – V. 50. – P. 457-469.
2. Demirci U.B. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – V. 42. – P. 9978-10013.
3. Wang P., Kang X. // *Dalton Trans.* – 2008. – V. 40. – P. 5400-5413.
4. Frueh S., Kellet R., Mallery C., Molter T., Willis W.S., King'ondo C., Suib S.L. // *Inorg. Chem.* – 2011. – V. 50. – P. 783-792.
5. Wolf G., Baumann J., Baitalow F., Hoffmann F.P. // *Thermochim. Acta.* – 2000. – V. 343 – P. 19-25.
6. Devarakonda M., Brooks K., Rönnebro E., Rassat S. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – V. 37. – P. 2779-2793.
7. Gangal A.C., Sharma P. // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2013. – V. 45 – P. 452-461.
8. Komova O.V., Simagina V.I., Kayl N.L., Odegova G.V., Netskina O.V., Chesalov Y.A., Ozerova A.M. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – V. 38 – P. 6442-6449.
9. Baitalow F., Baumann J., Wolf G., Jaenicke-Rußler K., Leitner G. // *Thermochim. Acta.* – 2002. – V. 391 – P. 159-168.
10. Nathanson A.S., Ploszajski A.R., Billing M., Cook J.P., Jenkins D.W.K., Headen T.F., Kurban Z., Lovell A., Bennington S.M. // *J. Mater.Chem. A.* – 2015. – V. 3 – P. 3683-3691.
11. Diwan M., Hwang H.T., Al-Kukhun A., Varma A. // *AIChE J.* – 2011. – V. 57. – P. 259-264.
12. Hwang H.T., Al-Kukhun A., Varma A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – V. 49. – P. 10994-1100.
13. Al-Kukhun A., Hwang H.T., Varma A. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – V. 50. – P. 8824-8835.
14. Chandra M., Xu Q. // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 156. – P. 190-194.
15. Gorlova A.M., Kayl N.L., Komova O.V., Netskina O.V., Ozerova A.M., Odegova G.V., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V., Simagina V.I. // *Renew. Energy.* – 2018. – V. 121 – P. 722-729.
16. Wahab M.A., Zhao H., Yao X.D. // *Front. Chem. Sci. Eng.* – 2012. – V. 6. – P. 27-33.
17. Komova O.V., Kayl N.L., Odegova G.V., Netskina O.V., Simagina V.I. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – V. 41. – P. 17484-17495.
18. Zhang J., Zhao Y., Akins D.L., Lee J.W. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – V. 50. – P. 10407-10413.

Горлова Анна Михайловна, студент Новосибирского государственного университета, лаборант Лаборатории исследования гидридных соединений ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, дом 5, тел (383) 3307458, e-mail: gorlova@catalysis.ru.

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

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

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