

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОЛІЗУ БОРОГІДРИДУ НАТРІЮ В ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ З ПЛАТИНОВИМ ТА КОБАЛЬТОВИМ КАТАЛІЗАТОРАМИ, ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НА КОРДІЄРИТІ

Куций А.В., Манілевич Ф.Д., Пірський Ю.К.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
kutsyi@ionc.kiev.ua

Для широкого використання батарей низькотемпературних воднево-повітряних паливних комірок при створенні портативних джерел струму на їх основі необхідні надійні та безпечні джерела водню для живлення таких батарей. Одним із найпродуктивніших і добре контрольованих методів отримання водню безпосередньо в місці його використання є розкладання водного розчину борогідриду натрію в результаті його гідролізу [1]. У лужних розчинах взаємодія NaBH_4 з водою практично не відбувається, однак при використанні каталізаторів його гідроліз перебігає при температурі навколишнього середовища. Найбільш активними каталізаторами цієї реакції є дорогоцінні родій, рутеній і платина. У наших дослідженнях ми порівняли каталітичну дію нанодисперсних платини та значно дешевшого кобальту, іммобілізованих на кордієриті, при гідролізі NaBH_4 у проточному реакторі.

Для виготовлення монолітних каталізаторів як носій використали промисловий синтетичний кордієрит (загальна формула $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) стільникової структури із щільністю квадратних каналів 400 каналів на квадратний дюйм і площею поперечного перерізу каналів 1 мм^2 . Основними етапами виготовлення таких каталізаторів були приготування золю гідроксиду алюмінію для модифікації поверхні кордієриту, формування шару вторинного носія (Al_2O_3), та нанесення нанодисперсних Pt та Co на поверхнево модифіковані керамічні блоки. Підготовлений кордієрит просочували розчинами H_2PtCl_6 або $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Відновлення платини та кобальту проводили 10 % розчином борогідриду натрію. Вміст платини у виготовленому композиційному каталізаторі становив 27,9 мг/г, а кобальту 52,2 мг/г. Такі монолітні каталізатори поміщали в проточний циліндричний реактор об'ємом 5 мл, виготовлений із оргскла, в якому вони займали практично весь об'єм (рис. 1).



Рис. 1 Зовнішній вигляд реактора з монолітним каталізатором



Рис. 2 Зовнішній вигляд волюмометричної установки

Для оцінки швидкості гідролізу борогідриду натрію в такому реакторі на розроблених каталізаторах була створена волюмометрична установка, яка дозволяла вимірювати швидкість водню, що виділявся. Основними компонентами установки були: ємність з лужним розчином борогідриду натрію, перистальтичний насос, реактор з каталізатором, сепаратор для збору рідких продуктів гідролізу, осушувач водню, заповнений силікагелем, електронний вимірювач швидкості потоку водню та під'єднаний до нього комп'ютер для збору та обробки результатів вимірювань (рис. 2). Об'єм виділеного водню розраховували за результатами вимірювань швидкості його потоку.

Через реактор прокачували по 10 мл 10 % розчину NaBH_4 , що містив також 5 % NaOH , зі швидкістю 2,4 мл/хв. Температура вихідного розчину становила 27°C , а під час гідролізу розчин в реакторі розігрівався до $60 \pm 2^\circ\text{C}$.

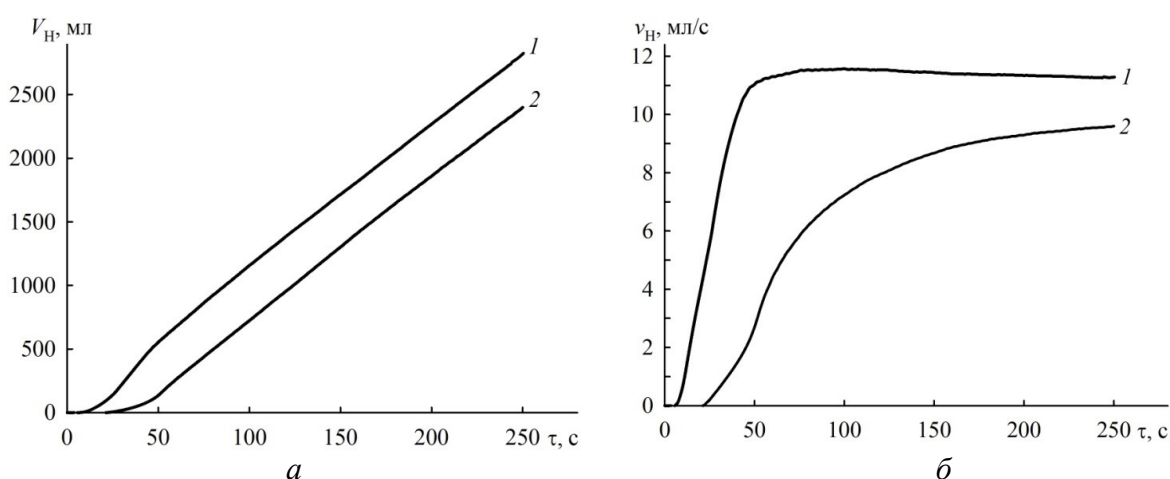


Рис. 3 Залежності об'єму (а) та середньої швидкості виділення (б) водню від тривалості гідролізу 10 мл 10 % лужного розчину NaBH_4 в проточному реакторі з нанодисперсними платиновим (1) та кобальтовим (2) каталізаторами, іммобілізованими на кордієриті

Як видно з отриманих результатів, наведених на рис. 3, протягом перших 50 секунд протікання розчину борогідриду натрію через реактор з платиновим каталізатором відбувається активація каталізатора і розігрів реакційної зони, в результаті чого середня швидкість виділення водню, розрахована за формулою $v_H = V_H/\tau$ і відображаюча швидкість накопичення водню, стрімко зростає. Надалі встановлюється практично постійна швидкість генерування водню, що важливо для стабільного живлення ним паливних комірок. При використанні кобальтового каталізатора його активація відбувається дещо довше, однак після 65-70 секунд гідролізу об'єм виділеного водню зростає з часом майже лінійно. Лінійні ділянки залежностей $V_H - \tau$ близькі до паралельних і мають практично однаковий нахил, що складає біля 11.3 мл/с.

Таким чином, приготовлені нанодисперсні платиновий і кобальтовий каталізатори, іммобілізовані на кордієриті, проявили практично однакову активність при гідролізі лужного розчину борогідриду натрію після періоду активації. Активація кобальтового каталізатора відбувалася дещо довше, ніж платинового, тому накопичення водню в перші хвилини гідролізу відбувалось повільніше. Однак при тривалому гідролізі різниця в тривалості активації розглянутих каталізаторів практично не матиме значення. Отже, враховуючи значну різницю у вартості кобальту та платини, можна розглядати нанодисперсний каталізатор, іммобілізований на поверхні модифікованого кордієриту, як перспективну альтернативу аналогічному платиновому каталізатору.

1. *Abdelhamid H.N.* A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – 46, No. 1. – P. 726-765.