

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОРТАТИВНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ВОДОРОДА

О. В. Нецкина, О. В. Комова, А. М. Озерова, В. И. Симагина, Р. В. Фурсенко¹

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича
СО РАН, г. Новосибирск
netskina@catalysis.ru

Исследована активность и стабильность моно- и биметаллических катализаторов гидролиза боргидрида натрия в проточном реакторе со структурированным каталитическим слоем. В ходе изучения реакционных свойств монометаллических систем, установлено, что падение их активности в процессе гидролиза боргидрида натрия обусловлено образованием пленки метабората натрия на поверхности катализатора и потерей активного компонента, а также разрушением гранул каталитической системы под действием образующегося водорода и сильнощелочной среды рабочего раствора. Показано, что модифицирование рутениевого катализатора соединениями кобальта влияет не только на его активность, но стабильность.

Введение

Использование водорода в качестве энергоносителя требует решения важной задачи, связанной с созданием компактной системы его хранения и генерации, так как при комнатной температуре и атмосферном давлении водород является газом с очень низкой удельной плотностью. В настоящее время генераторы водорода на основе каталитического гидролиза боргидрида натрия считаются перспективными источниками водорода для компактных топливных элементов и автономных энергопреобразующих систем, включающих термопреобразующее устройство [1, 2].

Главным элементом конструкции портативного генератора водорода является каталитический реактор, где непосредственно осуществляется гидролиз боргидрида натрия. Несмотря на исключительную важность катализаторов в процессе получения водорода путем гидролиза боргидрида натрия, разработка конструкции генератора водорода остается также ключевым вопросом. Обычно каталитический блок генератора представляет собой проточный реактор с зафиксированным слоем катализатора между инертными уплотнениями [3–5]. В работах итальянских исследователей [6, 7] предложено использовать постоянный магнит для удержания магнитных частиц катализатора в зоне реактора. Во всех случаях пространство между гранулами катализатора заполнено щелочным раствором боргидрида натрия, что неизбежно ведет к вспениванию жидкости при бурном выделении водорода и увеличению газо- и гидро-

динамического сопротивления каталитического слоя. Проведенные нами исследования особенностей процесса гидролиза боргидрида натрия позволили предложить оригинальный способ подачи рабочего раствора на структурированный слой катализатора. При этом щелочной раствор боргидрида натрия равномерно распределяется по поверхности гранулы катализатора в виде пленки, толщина которой меньше критического диаметра зародыша образующегося пузырька. Реализовать данный режим можно с помощью пористого материала, который находится в центре каталитического блока и через него осуществляется подвод рабочего раствора к поверхности гранул катализатора. Этот способ подачи позволяет избежать пенообразования и, соответственно, увеличения газо- и гидродинамического сопротивления каталитического слоя.

С учетом предложенного технического решения была создана установка проточного типа для изучения реакционных свойств катализаторов гидролиза NaBH_4 при температурах окружающей среды (рис. 1). Конструкция ее каталитического реактора обеспечивает возможность моделирования реальных условий работы портативного генератора водорода, разрабатываемого в ИК СО РАН.

Целью работы являлось изучение активности и стабильности моно- и биметаллических гранулированных катализаторов гидролиза боргидрида натрия в проточном реакторе со структурированным каталитическим слоем.

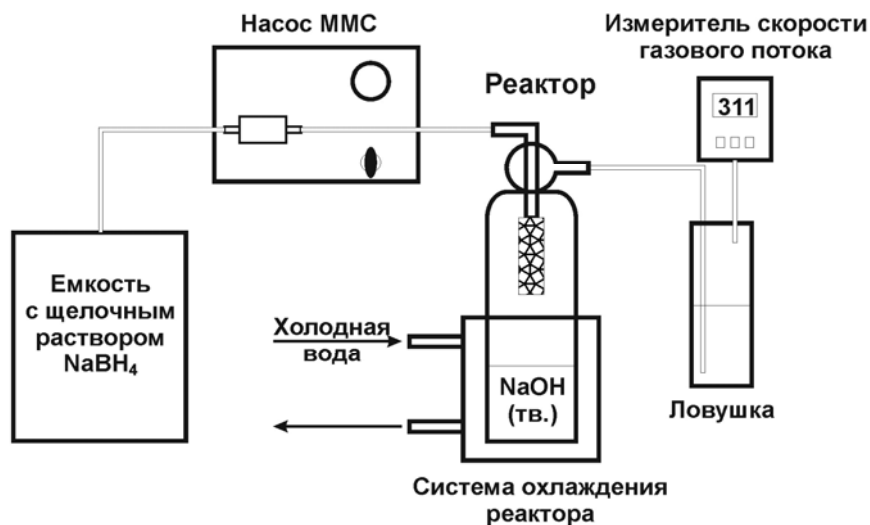


Рис. 1. Схема установки для испытания катализаторов гидролиза боргидрида натрия в проточном режиме

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов. В качестве носителей для приготовления катализаторов использовали диоксид титана (ОАО "Соликамский магниевый завод"), предварительно прокаленный при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч и углеродный материал Сибунит-6 (ИППУ СО РАН), прокаленный при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч.

После прокаливания удельная поверхность образца TiO_2 составила $74 \text{ м}^2/\text{г}$, а углеродного материала Сибунит-6511 $\text{м}^2/\text{г}$. Рентгенофазовый анализ TiO_2 показал, что основной кристаллографической фазой является анатаз (96 %), содержание рутила – 4 %. Область когерентного рассеивания на (101) грани анатаза составила 140 \AA . Химический анализ выявил присутствие следующих примесей: Nb – 0,04 мас. %, S – 0,03 мас. %, Fe – 0,22 мас. %, Ca – 0,58 мас. %.

Для синтеза катализаторов использовали гранулированные носители. Размер гранул TiO_2 составлял 1–0,5 мм, а Сибунит-6 0,25–0,5 мм. Все исследуемые катализаторы были приготовлены методом пропитки носителя по влагоемкости водными растворами соответствующих хлоридов металлов (ОАО "АУРАТ"). После стадии пропитки катализаторы сушили на воздухе под ИК-лампой ($50\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$), а затем в сушильном шкафу при $110\text{--}130 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. При необходимости образцы катализаторов прокаливали при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 4 ч. Содержание металла варьировали от 1 до 7 мас. %. При приготовлении биметаллических катализаторов, носитель пропитывался водным раствором, содержащим одновременно две соли выбранных металлов.

Физико-химические методы исследования. Удельную поверхность определяли по тепловой десорбции аргона.

Химический анализ содержания Nb, Fe, Ca в образце TiO_2 и определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 4300DV (Германия) после растворения навески образца в подобранной смеси кислот. Для определения серы брали кислотную вытяжку пробы в соляной кислоте.

Фазовый анализ образца диоксида титана был исследован на дифрактометре URD-63 (Германия) с использованием $\text{CuK } \alpha$ -излучения. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по формуле Шеррера. Количественный анализ содержания отдельных кристаллических фаз в образце был выполнен с использованием программы PCW.

Пористую структуру углеродного носителя в диапазоне радиуса пор от нескольких сотен нм до $1,5\text{--}2 \text{ нм}$ изучали методом ртутной порометрии. Метод основан на том, что ртуть не смачивает большинство материалов и, чтобы заполнить ртутью объем поры, необходимо приложить избыточное давление P . Каждому радиусу пор соответствует давление, при котором поры заполняются ртутью, таким образом, можно построить кривую распределения объема пор по радиусам. Измерения проводились на приборе фирмы "Микромертикс" – "Автопор 9200", который позволяет определять изменения объема ртути порядка 1 мкм^3 .

Электронно-микроскопические изображения были получены на электронном микроскопе JEM-2010 – ускоряющее напряжение 200 кВ , разрешающая способность 1.4 \AA . Образцы наносили на медную дырчатую подложку.

Испытание катализаторов в реакции гидролиза NaBH_4 в проточном реакторе. Установка для испытания катализаторов гидролиза боргидрида натрия включает узел подачи и дозирования рабочего раствора, реактор, системы охлаждения реактора, ловушки для удаления примеси щелочи из полученного газа, а также измеритель объема образующегося водорода. Схема установки приведена на рис. 1.

Для изучения процесса генерации водорода использовали 20 % (мас.) или 15 % (мас.) раствор боргидрида натрия (Sigma-Aldrich), стабилизированный 5 % (мас.) гидроксида натрия. Катализаторы тестировали на проточной установке при варьировании скорости подачи раствора от 2 мл/мин до 0,5 мл/мин. Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре (20–23 °С).

Результаты и их обсуждение

В ранее выполненных работах [8–10], при проведении реакции в статическом реакторе внутреннего перемешивания, было установлено, что самыми активными катализаторами гидролиза боргидрида натрия являются родиевые системы на основе диоксида титана. Тестирование гранулированных катализаторов в проточном реакторе также подтвердило высокую активность 7 % Rh/TiO₂. Однако скорость генерации водорода в присутствии данной системы постепенно снижается (рис. 2). Промывание катализатора дистиллированной водой между циклами приводит к увеличению активности, но ее величина не достигает начального значения, и через 30 мин эксперимента конверсия боргидрида натрия превышает 20 % (рис. 2). Следовательно, отложение метабората натрия на поверхности катализатора [11] не единственная причина дезактивации катализатора.

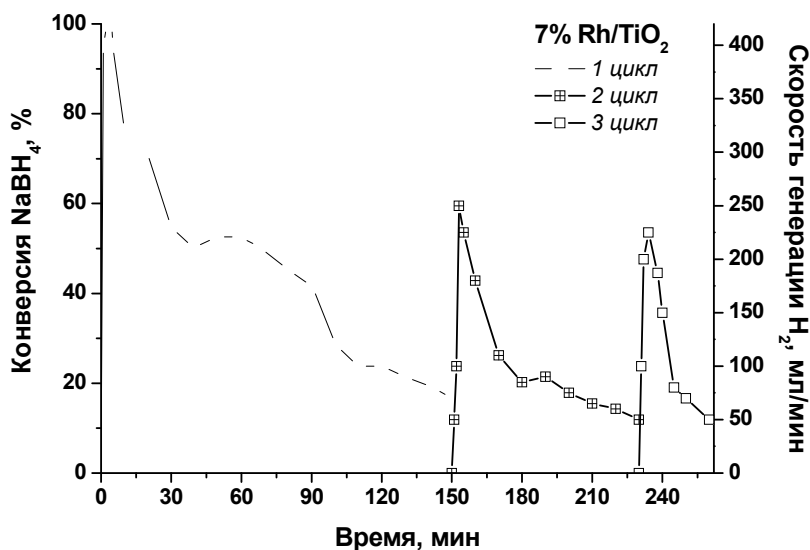


Рис. 2. Зависимость конверсии боргидрида натрия и скорости генерации водорода от времени в присутствии 7 % Rh/TiO₂ катализатора. Масса катализатора 1,7 г. Размер гранул 1–0,5 мм. Скорость подачи раствора 1 мл/мин. Состав раствора: 15 % (мас.) NaBH₄ и 5 % (мас.) NaOH

При выгрузке катализатора из реактора после третьего цикла отмечено, что из-за низкой прочности гранул носителя (прочность на раздавливание исходных гранул TiO₂ – 24,71 кг/см²) в условиях бурного газовыделения разру-

шилось около 70 % (мас.) образца 7 % Rh/TiO₂. Кроме того, согласно данным химического анализа, содержание родия после реакции в составе 7 % Rh/TiO₂ катализатора снизилось до 5,62 %.

Таким образом, падение активности родийтитанового катализатора в процессе гидролиза боргидрида натрия обусловлено образованием пленки метабората натрия на поверхности катализатора, потерей активного компонента и разрушением гранул под действием образующегося водорода и сильнощелочной среды рабочего раствора.

Безусловно, разрушение гранул катализатора обусловлено увеличением давления в порах за счет образования водорода при гидролизе NaBH₄. Так, из 1 мл 15 % раствора боргидрида натрия может образоваться более 400 см³ водорода при комнатной температуре. Кроме того, в условиях интенсивного газообразования поры катализатора будут заполнены водородом и транспорт реагентов к активной поверхности затруднен, поэтому для процесса гидролиза боргидрида натрия наиболее привлекательны прочные носители с наименьшим объемом микропор.

Сравнительные исследования показали, что наиболее перспективным носителем для катализаторов гидролиза боргидрида натрия является углеродный материал Сибунит-6. Прочность на раздавливание его гранул размером 0,25–0,5 мм составляет 144 кг/см². По данным просвечивающей электронной спектроскопии Сибунит-6 представляет собой полые сферические глобулы со средним диаметром 100–200 нм, стенки которых состоят из упорядоченных графеновых слоев (рис. 3). Пористая структура этого углеродного материала представлена в основном макропорами (рис. 4), что должно благоприятно отражаться на процессах переноса реагентов в зерне катализатора при гидролизе боргидрида натрия, сопровождающегося фазовым переходом.

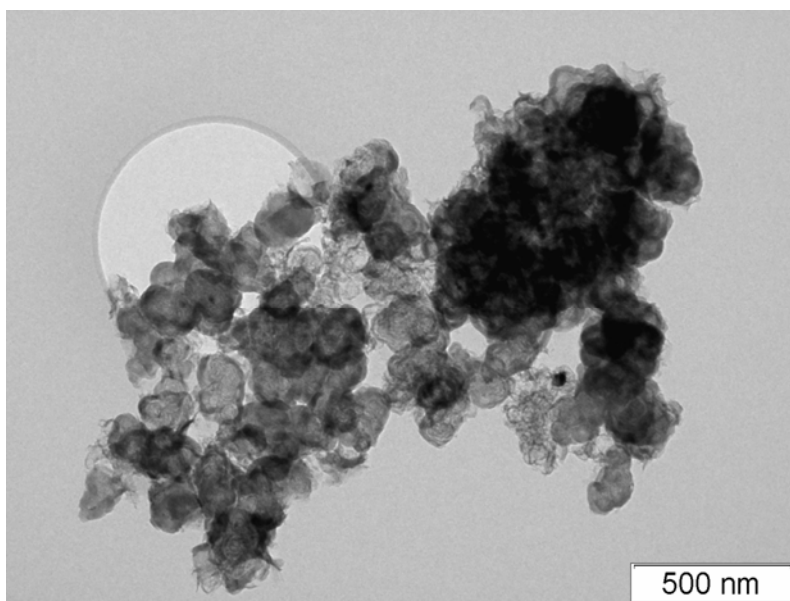


Рис. 3. Микрофотография углеродного материала Сибунит-6

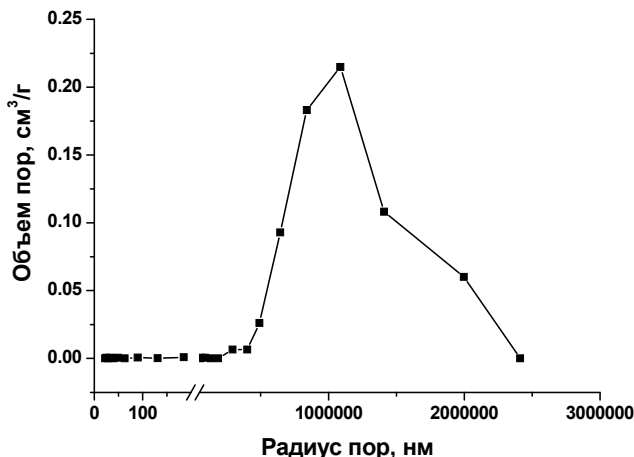


Рис. 4. Пористая структура углеродного материала Сибунит-6 (по данным ртутной порометрии)

Как и ожидалось, родиевый катализатор на основе углеродного материала Сибунит-6 оказался более стабильным по сравнению с родийтитановой системой, даже при уменьшении времени контакта в 2 раза и увеличении концентрации гидрида в рабочем растворе (рис. 5). Так, за 30 мин реакции в присутствии 7 % Rh/Сибунит-6 наблюдалось падение конверсии лишь на 25 %. Промывание катализатора дистиллированной водой привело к увеличению его активности, но достигнуть исходного значения не удалось. Было обнаружено, что разрушение исходных гранул катализатора происходит и в случае 7 % Rh/Сибунита-6 катализатора, однако потеря массы не превысила 15 % из-за более высоких прочностных характеристик углеродного носителя, который инертен по отношению к рН среды.

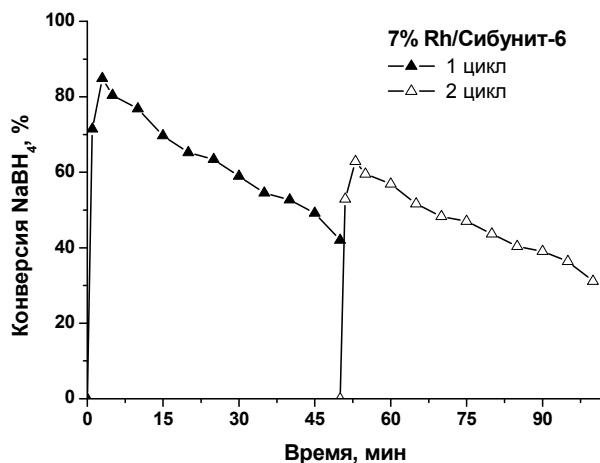


Рис. 5. Временная зависимость конверсии боргидрида натрия в присутствии 7 % Rh/Сибунит-6 катализатора. Масса катализатора 2 г. Размер гранул 0,25–0,5 мм. Скорость подачи раствора 2 мл/мин. Состав раствора: 20 % (мас.) NaBH₄ и 5 % (мас.) NaOH

Повышение температуры предварительной прокалики 7 % Rh/Сибунит-6 катализатора до 300 °С позволила незначительно увеличить активность системы (рис. 6), но при этом наблюдалось более резкое падение скорости гидролиза в ходе эксперимента, чем в случае родийтитановой системы, высушенной при 110–130 °С. Можно предположить, что более высокая начальная активность приводит к быстрому накоплению отложений метабората натрия на поверхности углеродного носителя, снижая скорость генерации водорода.

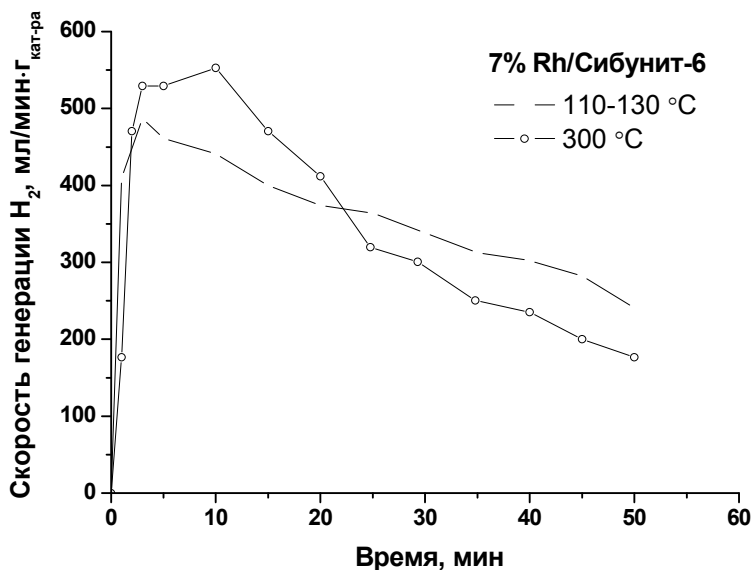


Рис. 6. Влияние температуры предварительной прокалики 7 % Rh/Сибунит-6 катализатора на скорость генерации водорода. Размер гранул 0,25–0,5 мм. Скорость подачи раствора 2 мл/мин. Состав раствора: 20 % (мас.) NaBH₄ и 5 % (мас.) NaOH

Для широкого применения портативных генераторов водорода не приемлемо использование катализаторов с высоким содержанием металлов платиновой группы. Снижение количества родия до 1 % (мас.) в составе катализатора, безусловно, приводит к уменьшению конверсии боргидрида натрия, чтобы ее повысить, необходимо оптимизировать условия проведения процесса. При увеличении времени контакта и снижении концентрации гидрида в рабочем растворе была изучена зависимость реакционных свойств катализаторов на основе углеродного материала Сибунит-6 от природы активного компонента (рис. 7).

Как и ожидалось, самую высокую активность в реакции гидролиза боргидрида натрия проявил родиевый катализатор. Скорость генерации водорода в присутствии 1 % Ru/Сибунит-6 имела более низкое значение, особенно в начальный период, возможно из-за медленного восстановления рутения в реакционной среде. При увеличении длительности испытаний рутенийсодержащей системы в проточном реакторе наблюдается резкое падение ее активности после 100 мин.

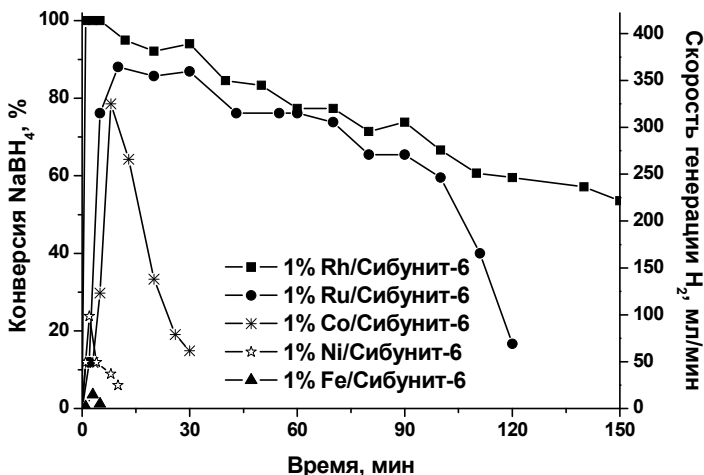


Рис. 7. Зависимость степени конверсии боргидрида натрия и скорости генерации водорода от природы активного компонента катализаторов на основе углеродного материала Сибунит-6. Масса катализатора 2 г. Размер гранул 0,25–0,5 мм. Скорость подачи раствора 1 мл/мин. Состав раствора: 15 % (мас.) NaBH_4 и 5 % (мас.) NaOH

Следует отметить, что среди катализаторов, содержащих металлы подгруппы железа, самым активным был кобальтовый, но он через 30 мин практически полностью дезактивируется. Безусловно, степень конверсии боргидрида натрия, скорость реакции и период относительно стабильной работы катализаторов растет с повышением содержания кобальта (рис. 8). Тем не менее, даже для 7 % Co/Сибунит-6 катализатора наблюдается резкое падение активности через 1,5 ч проведения процесса.

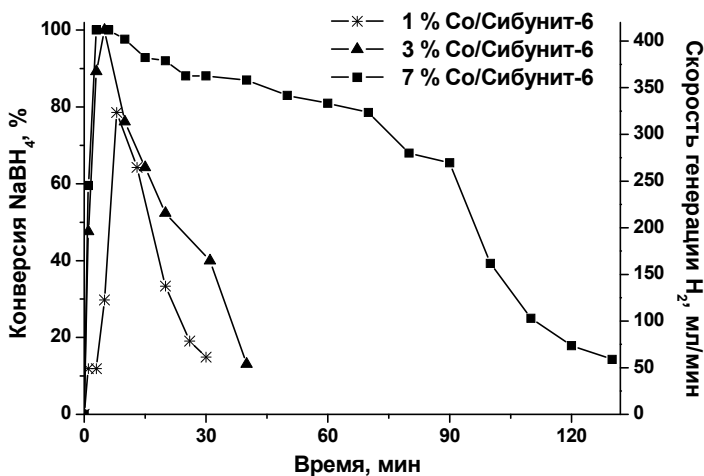


Рис. 8. Влияние содержания металла на активность кобальтсодержащих катализаторов на основе углеродного материала Сибунит-6. Масса катализатора 2 г. Размер гранул 0,25–0,5 мм. Скорость подачи раствора 1 мл/мин. Состав раствора: 15 % (мас.) NaBH_4 и 5 % (мас.) NaOH

Среди изученных систем рутениевый катализатор наиболее привлекателен с точки зрения практического применения, т. к. рутений является самый дешевый из металлов платиновой группы и проявляет достаточно высокую активность в процессе гидролиза боргидрида натрия. Модифицирование 1 % Ru/Сибунит-6 соединениями кобальта положительно влияет на реакционные свойства системы (рис. 9). Так, при введении в состав рутениевого катализатора 3 % (мас.) кобальта, активность и стабильность биметаллической системы достигла значений характерных для 1 % Rh/Сибунит-6.

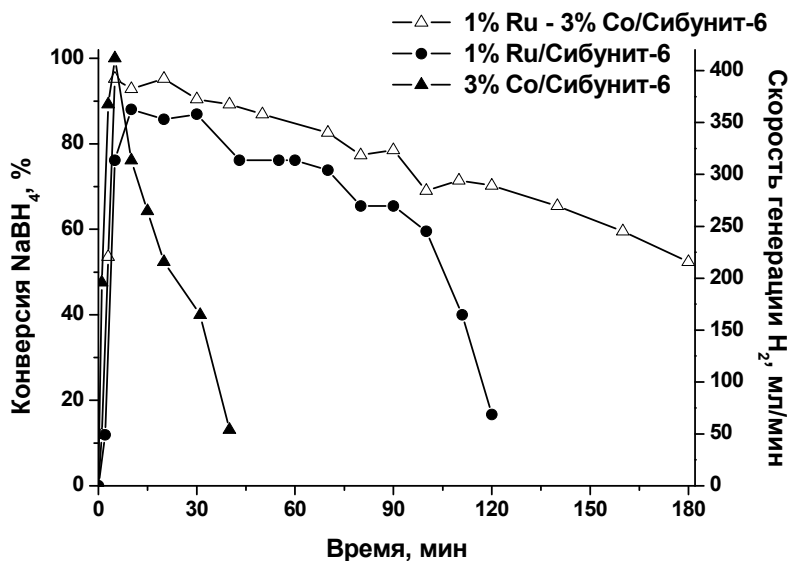


Рис. 9. Сравнение реакционных свойств моно- и биметаллических катализаторов на основе углеродного материала Сибунит-6. Масса катализатора 2 г. Размер гранул 0,25–0,5 мм. Скорость подачи раствора 1 мл/мин. Состав раствора: 15 % (мас.) NaBH_4 и 5 % (мас.) NaOH

Таким образом, использование биметаллических рутений-кобальтовых катализаторов обеспечивает относительно стабильную генерацию водорода из концентрированных водно-щелочных растворов боргидрида натрия в течение 3 ч. Можно предположить, что причиной синергетического эффекта является сегрегация рутения на поверхности кобальтовых частиц, но данное утверждение требует дополнительных доказательств с помощью физико-химических методов исследования.

Заключение

Изучены каталитические свойства моно- и биметаллических катализаторов гидролиза боргидрида натрия в проточном реакторе. Отмечено, что родий, нанесенный на углеродный носитель Сибунит-6, является наиболее стабильным и активным катализатором среди изученных систем. Показано, что модифици-

рование более дешевого рутенийсодержащего катализатора кобальтом увеличивает его стабильность. Кроме того, проведенные исследования позволили установить причины дезактивации катализаторов в жидкофазном процессе гидролиза боргидрида натрия, при осуществлении процесса в проточном реакторе. Снижение активности каталитических систем обусловлено образованием пленки метабората на поверхности катализатора и потерей активного компонента, а также разрушением гранул носителя, особенно оксидного (TiO_2), под действием образующегося водорода и сильнощелочной среды рабочего раствора.

Авторы работы выражают искреннюю признательность А. В. Апарину и А. В. Ищенко за помощь в исследовании катализаторов, а также Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 09-08-00546) за финансовую поддержку.

Список литературы

1. Amendola S. C., Sharp-Goldman S. L., Janjua M. S., Spencer N. C., Kelly M. T., Petillo P. J., Binder M. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst // *International Journal of Hydrogen Energy*. N 10, 2000. Vol. 25. P. 969–975.
2. Liu B. H., Li Z. P. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction // *Journal of Power Sources*. N 2, 2009. Vol. 187. P. 527–534.
3. Kojima Y., Suzuki K., Fukumoto K., Kawai Y., Kimbara M., Nakanishi H., Matsumoto S. Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride // *Journal of Power Sources*. N 1, 2004. Vol. 125. P. 22–26.
4. Richardson B. S., Birdwell J. F., Pin F. G., Jansen J. F., Lind R. F. Sodium borohydride based hybrid power system // *Journal of Power Sources*. N 1, 2005. Vol. 145. P. 21–29.
5. Zhang J., Zheng Y., Gore J. P., Mudawar I., Fisher T. S. 1 kWt sodium boro-hydride hydrogen generation system: Part II: Reactor modeling // *Journal of Power Sources*. N 1, 2007. Vol. 170. P. 150–159.
6. Pozio A., De Francesco M., Monteleone G., Oronzio R., Galli S., D'Angelo C., Marrucci M. Apparatus for the production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution // *International Journal of Hydrogen Energy*. N 1, 2008. Vol. 33. P. 51–56.
7. Oronzio R., Monteleone G., Pozio A., De Francesco M., Galli S. New reactor design for catalytic sodium borohydride hydrolysis // *International Journal of Hydrogen Energy*. N 10, 2009. Vol. 34. P. 4555–4560.
8. Симагина В. И., Стороженко П. А., Нецкина О. В., Комова О. В., Одегова Г. В., Самойленко Т. Ю., Генцлер А. Г. Влияние природы активного компонента и носителя на активность катализаторов гидролиза боргидрида натрия // *Кинетика и катализ*. № 1, 2007. Т. 48. С. 177–184.
9. Симагина В. И., Нецкина О. В., Комова О. В., Одегова Г. В., Кочубей Д. И., Ищенко А. В. Активность Rh/TiO_2 катализаторов в реакции гидролиза NaBH_4 : влияние стадии взаимодействия RhCl_3 с поверхностью анатаза при термообработке // *Кинетика и катализ*. № 4, 2008. Т. 49. С. 592–598.

10. Simagina V. I., Storozhenko P. A., Netskina O. V., Komova O. V., Odegova G. V., Larichev Yu. V., Ishchenko A. V., Ozerova A. M. Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds // *Catalysis Today*. N 3–4, 2008. Vol. 138. P. 253–259.
11. Kim J.-H., Kim K.-T., Kang Y.-M., Kim H.-S., Song M.-S., Lee Y.-J., Lee P. S., Lee J.-Y. Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride // *Journal of Alloys and Compounds*. N 1–2, 2004. Vol. 379. P. 222–227.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF MONO- AND BIMETALLIC CATALYSTS FOR PORTABLE HYDROGEN GENERATORS

*O. V. Netskina, O. V. Komova, A. M. Ozerova, V. I. Simagina, R. V. Fursenko*¹

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk

¹Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Novosibirsk
netskina@catalysis.ru

The activity and stability of mono- and bimetallic catalysts in the flow reactor with structured catalytic layer have been studied. In the study of monometallic catalysts activity, it was found that the observed activity decrease was due to the formation of sodium metaborate film on the catalyst surface and the active component washing-off. Also, there was a destruction of support granules under action of generated hydrogen and strong alkaline medium of working solution of NaBH₄. Modification of ruthenium-based catalysts with cobalt compounds affects not only the catalyst activity but also its stability.