

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
“ИНСТИТУТ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА ИМЕНИ А. В. ЛЫКОВА  
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ”

УДК 621.039.533.6

**Калинин Владимир Иванович**

**ТЕПЛО- И МАССООБМЕН ПРИ ГЕНЕРАЦИИ  
ВОДОРОДА ИЗ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Минск 2018

Работа выполнена в Государственном научном учреждении “Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси”

Научный руководитель: **Минкина Валентина Григорьевна**, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории математического моделирования Государственного научного учреждения “Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова” Национальной академии наук Беларуси

Официальные оппоненты: **Баштовой Виктор Григорьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой ЮНЕСКО "Энергосбережение и возобновляемые источники энергии" Белорусского национального технического университета  
**Свиридов Дмитрий Вадимович**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, декан химического факультета Белорусского государственного университета

Оппонирующая организация: **Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований — Со-сны» Национальной академии наук Беларуси**

Защита состоится «18» декабря 2018 г. в 14<sup>00</sup> на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.13.01 при Государственном научном учреждении “Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси” по адресу: 220072, г. Минск, ул. П.Бровки, 15, корп. 3, конференц-зал.

Е-mail Совета: [sovet@itmo.by](mailto:sovet@itmo.by).

Телефон ученого секретаря Совета: (017) 284-23-87; факс (017) 292-25-13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного научного учреждения “Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси”.

Автореферат разослан « 6 » ноября 2018 г.

Ученый секретарь Совета  
совета по защите диссертаций Д.01.13.01,  
кандидат физико-математических наук

Ю. В. Жукова

## ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие современной энергетики, промышленности и транспорта ведет к сокращению запасов ископаемого топлива. В связи с этим становится актуальным развитие альтернативных, возобновляемых, экологически чистых источников энергии. Использование водорода в качестве топлива в низкотемпературных топливных элементах (НТТЭ) позволяет достичь более эффективного способа преобразования химической энергии.

Одной из актуальных проблем водородной энергетики являются способы хранения водорода. Перспективным способом является хранение водорода в связанном состоянии с использованием гидридов и борогидридов металлов. Предполагается, что такой подход обеспечит достаточно компактное и безопасное хранение водорода. По массовому содержанию водорода и безопасности хранения наиболее перспективным является борогидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ ). Он хорошо растворим, малотоксичен, стабилен в сухой атмосфере, экологически безопасен, так как продуктами гидролиза являются вода и метаборат натрия ( $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{NaBO}_2$ ), растворимость последнего сильно зависит от температуры, что удобно для его осаждения при охлаждении. Чистота топлива определяет эффективность работы НТТЭ, поскольку любые примеси ( $\text{CO}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ) существенно понижают каталитическую активность анода, блокируя активные центры на его поверхности. Водород, образующийся при взаимодействии  $\text{NaBH}_4$  с водой, имеет высокую чистоту и полное отсутствие примесей и разработка данного метода получения чистого водорода является актуальной и интересной для дальнейшего его использования в НТТЭ.

В настоящее время получение водорода путем гидролиза  $\text{NaBH}_4$  активно исследуется с целью создания генераторов водорода для ТЭ в таких крупных научных центрах и компаниях как Materials & Energy Research Institute Tokyo, Ltd., MERIT, Toshiba Corp. (Япония); General Motors Corp., Millennium Cell Inc., Medis Technologies Ltd. (США); Samsung Elect. (Южная Корея). Для масштабного использования  $\text{NaBH}_4$  в целях хранения/генерирования водорода для НТТЭ ведутся работы, связанные с проблемами долговечности и эффективности катализаторов, кристаллизация боратов, контроля выделяющегося тепла и т.д. Среди публикаций по каталитическому гидролизу  $\text{NaBH}_4$ , большинство посвящено исследованию эффективности мелкодисперсных катализаторов. Такие катализаторы разрабатываются для одноразовых борогидридных картриджей, но они не применимы для стационарных генераторов водорода, исследования которых представлены в диссертационной работе.

Если разработке катализаторов гидролиза  $\text{NaBH}_4$  в литературе уделяется большое внимание, то созданию генераторов водорода посвящено небольшое

количество научных публикаций, что связано со сложностью процесса, эффективность которого определяется не только кинетикой химических реакций, но и процессами тепломассопереноса. Каждый тип приложения, для которого планируется использование  $\text{NaBH}_4$ , порождает свои научные и технические задачи. В основе диссертационной работы лежат исследование кинетики гидролиза трехкомпонентных составов  $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ , предлагаемых для длительного хранения; разработка генератора водорода, конструкция которого позволит использовать малоактивный катализатор и повысит степень использования  $\text{NaBH}_4$ ; и моделирование физических процессов, протекающих в таком генераторе для исследования тепловых режимов и возможности масштабирования конструкции.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Связь работы с крупными научными программами (проектами), темами**

Диссертационная работа выполнялась в рамках заданий:

Государственной программы прикладных исследований «Водород», задание Водород – 03 «Разработка макета генератора водорода на основе борогидридов щелочных металлов», 2006-2010 гг., № г.р. 20063694;

Государственной программы научных исследований «Энергобезопасность, энергоэффективность и энергосбережение, атомная энергетика» («Энергоэффективность»), задание 2.5.2 «Исследование процесса получения высокочистого водорода путем каталитического гидролиза борсодержащих гидридов», 2011-2013 гг., № г.р. 20112676;

Проекта Международного научно-технического центра В-1603 «Разработка технологии получения водорода из борогидридов щелочных металлов и создание генератора водорода», 2009-2012 гг.;

НИР «Проведение научных исследований и разработка источника водорода производительностью  $1 \text{ нм}^3/\text{ч}$ » по договору НМТИ-AL/05-06 от 24.04.2006 г. с компанией L'air Liquide.

### **Цель и задачи исследования**

Объект диссертационного исследования – трехкомпонентные составы на основе борогидрида натрия  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ , при использовании  $\text{NaBH}_4$  для генерации водорода в каталитическом реакторе циркуляционного типа.

Предмет исследования – кинетические характеристики процесса гидролиза  $\text{NaBH}_4$  в различных трехкомпонентных составах  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ .

Целью исследования – разработка эффективной технологии получения водорода из борогидрида натрия, и создание демонстрационного образца генератора водорода.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать методики определения степени разложения  $\text{NaBH}_4$  при хранении в трехкомпонентных композициях  $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ;
- получить рекомендации по оптимальному хранению  $\text{NaBH}_4$ ;
- выбрать оптимальный катализатор для процесса гидролиза  $\text{NaBH}_4$ ;
- разработать и создать генератор водорода с производительностью до  $1.5 \text{ нм}^3/\text{ч}$  водорода;
- создать математическую модель тепловых и массообменных процессов в генераторе водорода, определить оптимальные параметры рабочего процесса.

### **Научная новизна**

Получены новые экспериментальные данные по устойчивости трехкомпонентных составов  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  при различных температурах и концентрациях.

Впервые экспериментально исследована стабильность суспензий и твердых трехкомпонентных композиций  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ .

Впервые в качестве растворителя  $\text{NaBH}_4$  в генераторе водорода предложено использовать насыщенный раствор метабората натрия.

Создан и экспериментально исследован генератор водорода с циркуляционной схемой каталитического реактора. Продемонстрирована устойчивая работа генератора с высокой степенью конверсии (выход водорода выше 97 %) при производительности до  $1.5 \text{ нм}^3/\text{ч}$  водорода.

Разработана математическая модель тепловых и массообменных процессов в циркуляционном каталитическом реакторе для оптимизации конструкции генераторов водорода.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Экспериментальные методики исследования скорости гидролиза  $\text{NaBH}_4$ , основанные на измерении давления водорода, выделяющегося в герметичном реакторе, которые позволяют получать данные в реальном времени.

2. Экспериментальные данные по скоростям гидролиза трехкомпонентных композиций  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  (растворы, суспензии, твердые формы) при

различных температурах и различных концентрациях щелочи, позволяющие получить рекомендации по оптимальному хранению борогидрида натрия.

3. Рекомендации по использованию насыщенного раствора метабората натрия в качестве растворителя и стабилизатора при приготовлении рабочих растворов  $\text{NaBH}_4$  в генераторе водорода, что позволяет отказаться от использования щелочи, как стабилизатора раствора.

4. Циркуляционная схема генератора водорода, интенсифицирующая процессы массообмена в каталитическом реакторе, позволяющая снизить требования к активности катализатора и достичь высокой степени конверсии  $\text{NaBH}_4$ .

5. Модель тепловых и массообменных процессов в циркуляционном каталитическом реакторе, включающая систему из шести обыкновенных дифференциальных уравнений, использованная для численного исследования тепловых режимов реактора и, позволяющая масштабировать и оптимизировать генераторы водорода.

### **Личный вклад соискателя**

Постановка теоретических и экспериментальных задач осуществлялась соискателем совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Экспериментальные методики и результаты, представленные в диссертационной работе, разработка конструкции и создание генератора водорода и обработка результатов моделирования выполнены соискателем самостоятельно. Соискатель участвовал в разработке и создании автоматизированного комплекса для управления экспериментом и сбора данных, а также программы управления работой генератора водорода. Сеточный катализатор для последней модификации генератора водорода был изготовлен сотрудником Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси К. И. Делендиком. Физические принципы модели тепловых процессов в циркуляционном генераторе водорода сформулированы соискателем совместно с соавторами. Расчетная программа создана сотрудником Института тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси С.И. Шабуней. В опубликованных работах соискатель участвовал в постановке задач, обработке экспериментальных данных и обсуждении полученных результатов.

### **Апробация результатов диссертации**

Результаты исследований были представлены и обсуждались на V Международной конференции “Fuel Cell Science, Engineering, and Technology” (Нью-

Йорк, США, июнь 2007 г.), конференции APNFM (Дрезден, Германия, январь 2008 г.), X, XI Международных конференциях “Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials” (Крым, Украина, сентябрь 2007 г., август 2009 г.), Всемирном конгрессе “World Hydrogen Energy Congress WHEC 2010” (Эссен, Германия, май 2010 г.), XIII Международной конференции “Conference on Clean Energy ICCE” (Стамбул, Турция, июнь 2014 г.), X Международной конференции “Conference on Sustainable Development of Energy, Water, and Environment Systems” (Дубровник, Хорватия, октябрь 2015 г.), XIII, XIV, XV Минских международных форумах по тепло- и массообмену (Минск, Беларусь, май 2008 г., сентябрь 2012 г. май 2016 г.), XIII Европейском конгрессе по катализу EUROASCAT 2017 (Флоренция, Италия, август 2017 г.).

### **Опубликование результатов диссертации**

Результаты работы опубликованы в 18 статьях в рецензируемых научных изданиях (7,58 авт. лист.), в том числе в 14 статьях в научных изданиях перечня изданий ВАК РФ, в 6 статьях в сборниках трудов и материалов научных конференций (2,78 авт. лист.), 5 работ в сборниках тезисов докладов международных конференций (2,16 авт. лист.), в 2 патентах. Общее количество научных публикаций – 31, общий объем опубликованного материала – 12.52 авторских листа.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, библиографического списка. Диссертация изложена на 120 страницах и содержит 53 рисунка и 9 таблиц, 135 библиографических ссылок.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, дан краткий анализ состояния изучаемых проблем, определены основные направления исследований.

**В первой главе** проводится обзор современного состояния исследований  $\text{NaNH}_4$ , рассмотрены важнейшие проблемы, которые предстоит решить для успешного его применения в различных приложениях. Обоснован выбор направления исследования, сформулирована цель и задачи исследования.

**Во второй главе** представлены методики и лабораторные установки для экспериментальных исследований стабильности хранения и каталитического гидролиза  $\text{NaNH}_4$  и результаты экспериментального исследования стабильно-

сти хранения  $\text{NaBH}_4$  в виде раствора, суспензии и в твердом состоянии в широком интервале температур и концентраций компонент.

Предложена методика определения степени превращения  $\text{NaBH}_4$  по измерениям давления в замкнутом сосуде, в котором проводится гидролиз [1-4, 10, 15, 17]. Чтобы увеличить точность измерений при малых скоростях гидролиза концентрированных составов  $\text{NaBH}_4$ , разработаны и изготовлены специальные реакторы, которые отвечают условиям максимальной герметичности [5]. Для проведения продолжительных экспериментов (несколько суток и более) применялся жидкостный затвор для образующегося водорода: реакторы закрываются герметично и, помещаются в термостат крышкой вниз, так чтобы все уплотнения оказались закрытыми раствором, что сводит к минимуму вытекание водорода через уплотнения (максимальные потери водорода составляют не более 0.05%/ч).

В растворах с низкой начальной концентрацией  $\text{NaBH}_4$  после короткого периода установления (разложение  $\sim 2-3\%$   $\text{NaBH}_4$ ) реализуется квазистационарный режим, при котором концентрации всех промежуточных продуктов гидролиза пропорциональны концентрации  $\text{NaBH}_4$  ( $C_{\text{NaBH}_4}$ , моль/л), что приводит к простой записи кинетики гидролиза этой стадии

$$\frac{dC_{\text{NaBH}_4}}{dt} = -k(T, C_{\text{OH}^-}) \cdot C_{\text{NaBH}_4} \quad (1)$$

Функцию  $k(T, C_{\text{OH}^-})$  принято называть «константой скорости», которая зависит от температуры и концентрации ионов  $\text{OH}^-$  ( $C_{\text{OH}^-}$ , моль/л). В случае изотермического процесса и постоянной концентрации  $C_{\text{OH}^-}$ , эта величина – константа и в математическом смысле. В растворах с высокой начальной концентрацией  $\text{NaBH}_4$  в ходе гидролиза изменяется и концентрация ионов  $\text{OH}^-$ , и количество молекул воды. В результате при сохранении способа обработки в виде  $\frac{dC_{\text{NaBH}_4}}{dt} / C_{\text{NaBH}_4} = -k(t)$ , функция  $k(t)$  не выходит на постоянное значение, а медленно изменяется во времени, так как зависит не только от температуры и концентраций исходных компонентов, но и от степени гидролиза  $\text{NaBH}_4$  [4].

Разработанная автоматизированная система управления экспериментом и сбора данных позволяет наблюдать в ходе процесса изменение характеристик на экране дисплея, и осуществляет регистрацию температур и давления в реакторе с дискретностью 1 секунда.

Рабочий раствор  $\text{NaBH}_4$  должен храниться в промежутках между его использованием в генераторе водорода. В качестве рабочих растворов все исследователи рассматривают трехкомпонентные составы  $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ , в ко-



торых щелочь используется для торможения реакции гидролиза при хранении. В литературе отсутствуют данные по стабильности хранения составов с высокой концентрацией  $\text{NaBH}_4$ , а, именно такие растворы используются в генераторах водорода. В связи этим проведено более 100 опытов по исследованию стабильности водно-щелочных растворов  $\text{NaBH}_4$  с мольным соотношением  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$  от 6 до 100 в интервале температур 25–80 °С [1, 2, 19–21, 25–27]. Концентрация щелочи варьировалась от 0.25 до 2.0 н.  $\text{NaOH}$ . При конверсии  $\text{NaBH}_4$  более 10 % относительная погрешность измерений составляла меньше 2%.

В результате проведенных экспериментов получены зависимости скорости гидролиза  $\text{NaBH}_4$  в широком диапазоне мольных соотношений  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$  (рисунок 1) [5]. Начиная с растворов с мольным соотношением  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4 \geq 30$ , константы скорости гидролиза существенно не меняются при дальнейшем увеличении мольного соотношения  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$ .

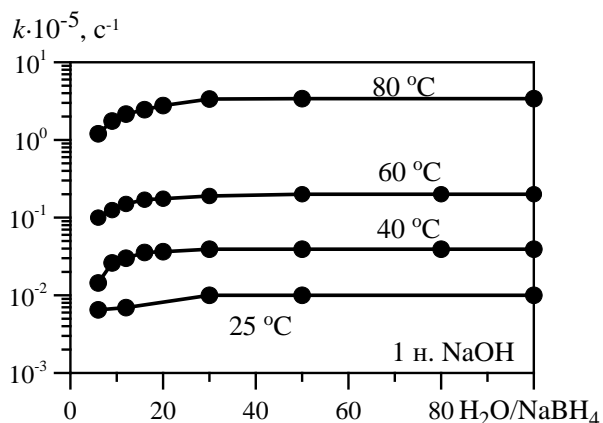


Рисунок 1. – Влияние мольного соотношения  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$  на скорость гидролиза

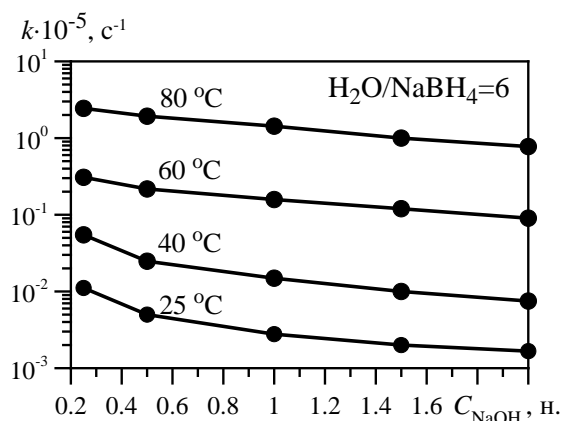


Рисунок 2. – Влияние концентрации  $\text{NaOH}$  на скорость гидролиза

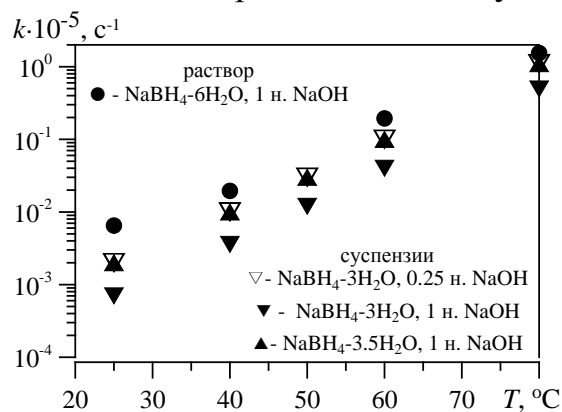
Исследовано влияние концентрации щелочи на стабилизацию раствора с мольным соотношением  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4 = 6$ , которое соответствует максимально возможной концентрации  $\text{NaBH}_4$  в рабочем растворе. Из-за крайне медленного протекания гидролиза при комнатной температуре (десятки суток) были получены скорости гидролиза  $\text{NaBH}_4$  при температурах 40 °С, 60 °С и 80 °С в щелочных растворах 0.25-2.0 н.  $\text{NaOH}$ . Скорости гидролиза при 25 °С рассчитаны экстраполяцией.

В результате получены зависимости скорости гидролиза  $\text{NaBH}_4$  в широком диапазоне концентраций щелочи и температур для раствора с мольным соотношением  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4 = 6$  (рисунок 2). Максимально допустимое разложение  $\text{NaBH}_4$  при хранении оценивается в 5 %. При комнатной температуре в растворе с мольным соотношением  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4 = 6$  и с 1 н.  $\text{NaOH}$  через сутки хране-

ния разложится около 0.1 %  $\text{NaBH}_4$ , что указывает на хорошую стабильность раствора и дальнейшее увеличение концентрации щелочи не рационально.

Наряду с растворами исследования проводились для вариантов хранения  $\text{NaBH}_4$  в твердом виде и в виде суспензии с низкой концентрацией добавляемой щелочи в качестве стабилизирующей добавки [1, 20, 21, 26].

Для оценки возможности использования твердых составов были приготовлены таблетки из сухого  $\text{NaBH}_4$  (I), кристаллогидрата  $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с 0.1 вес. %  $\text{NaOH}$  (III), и проверена их стабильность в зависимости от температуры. В закрытой емкости все таблетки сохраняют свои свойства неограниченное время. При хранении на открытом воздухе при влажности 30-40%, в течение трех месяцев не наблюдалось практически никаких изменений всех трех видов таблеток. При хранении на открытом воздухе при влажности около 70% через несколько суток происходит их оплывание, причем, дольше



**Рисунок 3. – Константы скорости гидролиза суспензий и раствора**

всех сохраняют свою форму таблетки составов II и III, так как они уже содержат воду в кристаллогидратной форме и, в отличие от таблеток из  $\text{NaBH}_4$ , медленнее ее поглощают [21].

Получены зависимости скорости гидролиза суспензий в диапазоне  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$  от 2.5 до 3.5 и концентраций щелочи от 0.025 до 1.0 н.  $\text{NaOH}$  [1, 21].

Сравнительный анализ скоростей гидролиза предельно концентрированного раствора  $\text{NaBH}_4$  с суспензиями при одинаковой

концентрации  $\text{NaOH}$  показывает большую стабильность суспензий, причем, чем меньше воды, тем стабильней состав (рисунок 3). Уменьшение концентрации щелочи в суспензии в четыре раза уменьшает ее стабильность, но она по-прежнему лучше, чем у предельного раствора. Вариант хранения в виде суспензии является промежуточным между растворами и твердыми формами. Хотя суспензии стабильнее растворов, они имеют проблемы как растворов (требуют специальных мер в случае роста температуры), так и твердых форм  $\text{NaBH}_4$  – трудности с дозированием и необходимость разбавления водой перед подачей в реактор. В результате исследований сделан вывод, что  $\text{NaBH}_4$  надо хранить в безводном сухом виде, что полностью снимает вопрос стабильности [7]. Рабочий раствор нужно приготавливать перед употреблением. Основной проблемой является высокая гигроскопичность  $\text{NaBH}_4$ , но в герметически закрытых емкостях он может храниться годами.

**В третьей главе** рассмотрены факторы, влияющие на выбор типа реактора и его температурный режим, концентрацию рабочего раствора и эффективность катализатора, удаление продукта гидролиза, запуск генератора водорода. Представлены принцип работы разработанного генератора водорода на  $\text{NaBH}_4$  и результаты его испытаний, приведены оптимальные рабочие параметры процесса.

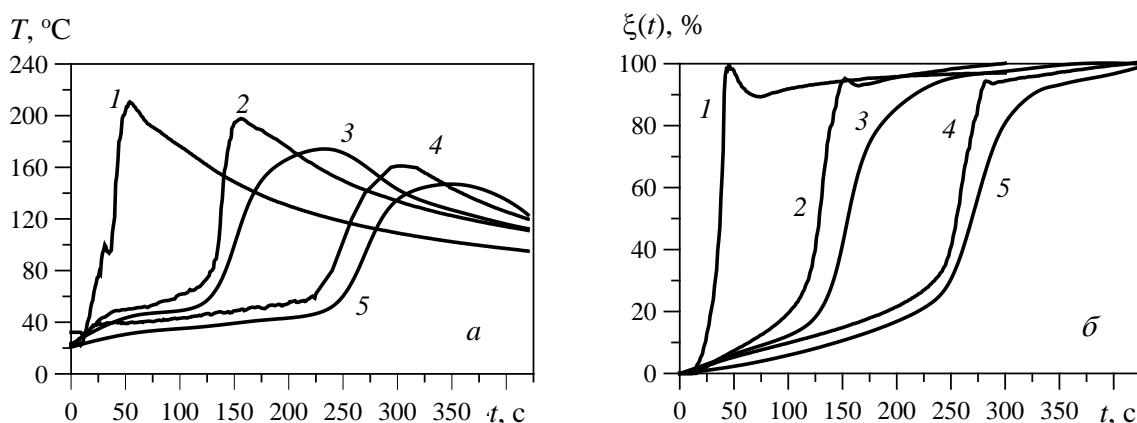
При разработке конструкции генератора водорода был выбран проточный тип реактора и предложена циркуляционная схема подачи раствора [6–9, 11–14, 22, 24, 28–31]. При такой схеме раствор многократно проходит через каталитический блок (КБ), скорость движения раствора и массообменные процессы более интенсивные, чем в случае однократного реактора, все части катализатора работают в примерно одинаковых условиях. Некоторый объем рабочего раствора отбирается для циркуляции, которая продолжается до практически полного завершения гидролиза. После этого раствор сливается в емкость отходов, а циркуляция возобновляется со следующей порцией исходного раствора  $\text{NaBH}_4$ . При такой схеме, выделение водорода будет неравномерным во времени – быстрым в начале цикла и медленным в конце его. Колебания расхода водорода будут вызывать соответствующие колебания давления в ресивере. Расход водорода, подаваемого в ТЭ, задается с помощью контролера расхода.

Эффективность катализатора и его активная площадь на носителе являются основными параметрами, определяющими габариты реактора. При малых скоростях гидролиза (низкие температуры) важны свойства собственно каталитического материала. При высоких температурах главную роль будут играть массообменные процессы, определяемые структурой пористой среды и скоростью фильтрации. Таким образом, при рационально организованных процессах массообмена в КБ возможно использование простых дешевых катализаторов, а не высокоэффективных, но дорогих.

Использовались четыре сорта коммерческих гранулированных катализаторов ( $0.5\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0.1\% \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $1.0\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $7.0\% \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), которые традиционно используются в процессах неполного окисления углеводородов, т.е. их эффективность не оптимальна для процесса гидролиза  $\text{NaBH}_4$ . Тем не менее, они существенно ускоряют реакцию гидролиза, и вполне подходили на этапе разработки конструкции генератора водорода. Выбор катализатора для реактора генератора водорода основывается не только на его эффективности, но и на таких свойствах, как механическая прочность, старение, дисперсность, проницаемость каталитического блока и, что, не мало, важно, цены.

Для исследования влияния теплового эффекта реакции гидролиза был изготовлен специальный герметичный реактор-термос. На рисунке 4 представлены результаты опытов с наиболее активным катализатором  $0.5\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , явно

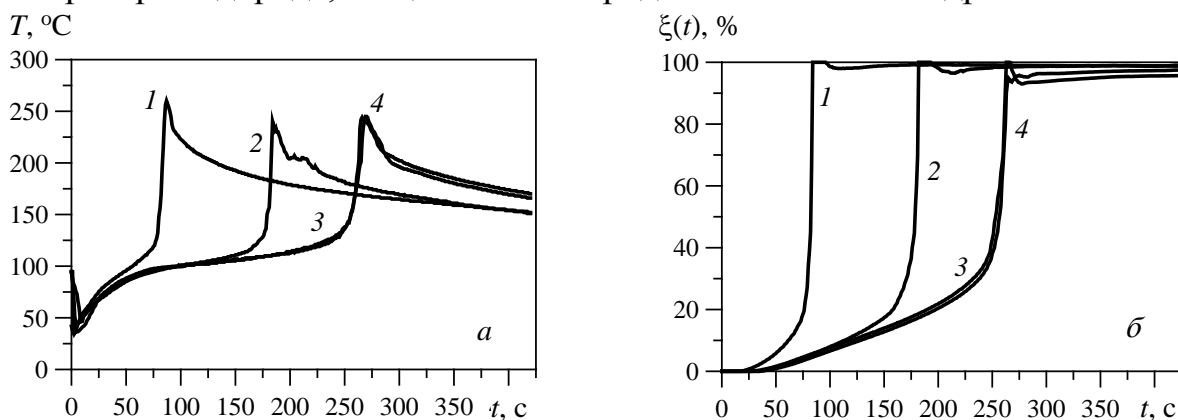
прослеживается тенденция понижения эффективности катализатора при его многократном использовании.



**20 вес. % NaBH<sub>4</sub>, 0.5 н. NaOH, 1-5 последовательность проведения опытов**  
**Рисунок 4. – Профили температуры (а) и степени разложения NaBH<sub>4</sub> (б) от времени**  
**с 0.5%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Решение разработать собственный катализатор связано с проблемой вымывания катализаторов из носителя и их высокой ценой. Новый катализатор представляет собой скелетный никель (никель Ренея), нанесенный на сеточный металлический носитель гальваническим способом (сетки диаметром 50 и 80 мм). Для улучшения адгезионных свойств нанесенного никеля сетки прокаливались при 550 °С в вакуумной печи [7, 14, 29].

С таким катализатором саморазогрев раствора в реакторе-термосе не происходил, поэтому эксперименты проводились в реакторе каталитического гидролиза, который вместе с сетками катализатора помещался в термостат при температуре 80 °С. После нагрева реактора с катализатором, в него заливался водно-щелочной раствор NaBH<sub>4</sub>. При установлении в реакторе температуры 80 °С, он доставался из термостата, и наблюдался эффект саморазогрева раствора (рисунок 5). Таким образом, имитировался подогрев катализатора при запуске генератора водорода, и оценивалась продолжительность гидролиза.

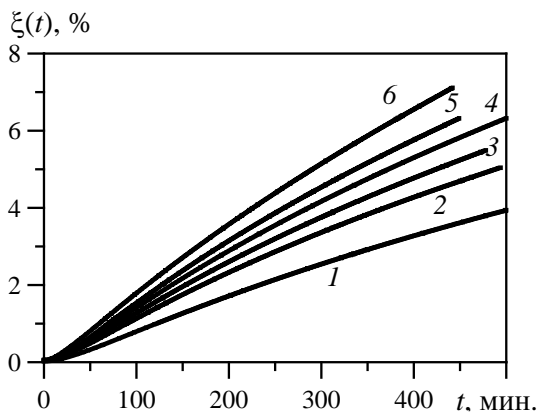


**20 вес. % NaBH<sub>4</sub>, 0.5 н. NaOH, 1-4 последовательность проведения опытов**

**Рисунок 5. – Профили температуры (а) и степени разложения  $\text{NaBH}_4$  (б) от времени с сеточным катализатором**

Последовательные эксперименты показали, что активность такого катализатора стабилизируется, и, как следствие, улучшается воспроизводимость результатов экспериментов.

Скорость гидролиза в присутствии платинового катализатора при первом его использовании выше, чем у сеток никелевого катализатора. Но в процессе эксплуатации скорости гидролиза на обоих катализаторах становятся соизмеримыми. С платиновым катализатором саморазогрев системы стартует с комнатной температуры, в случае сеток никелевого катализатора необходим небольшой предварительный нагрев раствора. При многократном использовании платинового катализатора саморазогрев системы замедляется, и скорость гидролиза падает в разы (рисунок 4), так что для разумно быстрого старта тоже требуется предварительный нагрев раствора. Стабильность и меньшая цена являются явными преимуществами сеточного катализатора.



$\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4 = 5$  (1), 6 (2), 7 (3),  
8 (4), 9 (5), 12 (6)

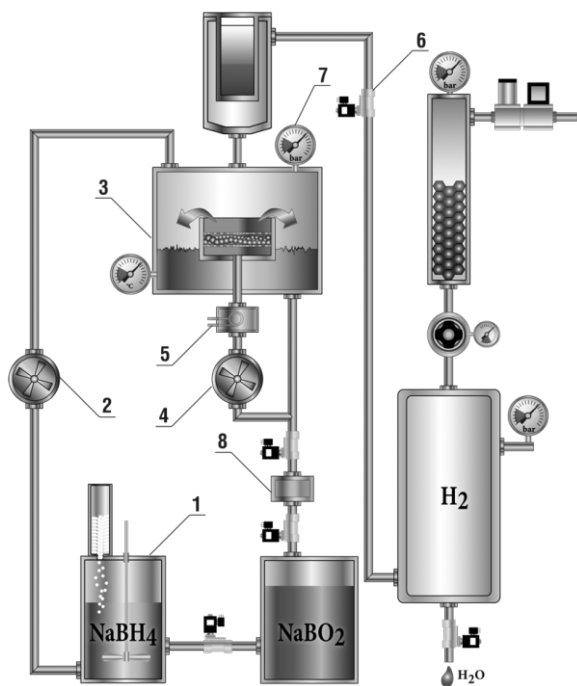
**Рисунок 6. – Степень гидролиза  $\text{NaBH}_4$  в насыщенном при  $25^\circ\text{C}$  растворе  $\text{NaBO}_2$**

Концентрация щелочи, используемая исследователями в качестве стабилизирующего агента, сопоставима с содержанием  $\text{NaBH}_4$  в растворе (до 10 вес. %), что отрицательно влияет на скорость каталитического гидролиза. Чтобы избежать использования щелочи, предложено стабилизировать раствор  $\text{NaBH}_4$  с помощью  $\text{NaBO}_2$ , т.е. использовать рабочий трехкомпонентный раствор  $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O-NaBO}_2$ , который после гидролиза превращается в раствор  $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Из рисунка 6 следует, что потери  $\text{NaBH}_4$  при длительном хранении таких растворов достаточно велики. В то же время, при кратковременном хранении рабочих растворов с концентрацией  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4 < 12$  в течение 5–10 мин (время, необходимое для приготовления раствора), потеря  $\sim 0.02\text{-}0.06\%$  не велика и вполне приемлема [13, 14, 24, 27]. В разработанном генераторе водорода используется насыщенный раствор  $\text{NaBO}_2$  в качестве растворителя и стабилизатора.

Отказ от заранее приготовленных рабочих растворов снимает проблему стабильности, но требует наличия блока приготовления небольших порций рабочего раствора во время работы генератора. Емкость для исходного раствора  $\text{NaBH}_4$  интегрирована с устройством подачи сухого  $\text{NaBH}_4$ . Приготовление

раствора непосредственно перед гидролизом проще сочетается с циркуляционной схемой генератора, в которой растворение  $\text{NaBH}_4$  может завершаться в тракте циркуляции, где температура высокая.

Удаление  $\text{NaBO}_2$  из рабочего раствора – необходимое условие при конструировании генератора водорода. Процесс организован так, чтобы в реакторе и трубопроводах, подводящих к нему и отводящих от него раствор, не происходило спонтанное осаждение твердого  $\text{NaBO}_2$  [16]. В тоже время, необходимо



**1 – контейнер-смеситель, 2, 4 – насосы, 3 – реактор, 5 – электрический нагреватель, 6 – кран, 7 – датчик давления, 8 – дозирующая емкость**

**Рисунок 7. – Схема генератора**

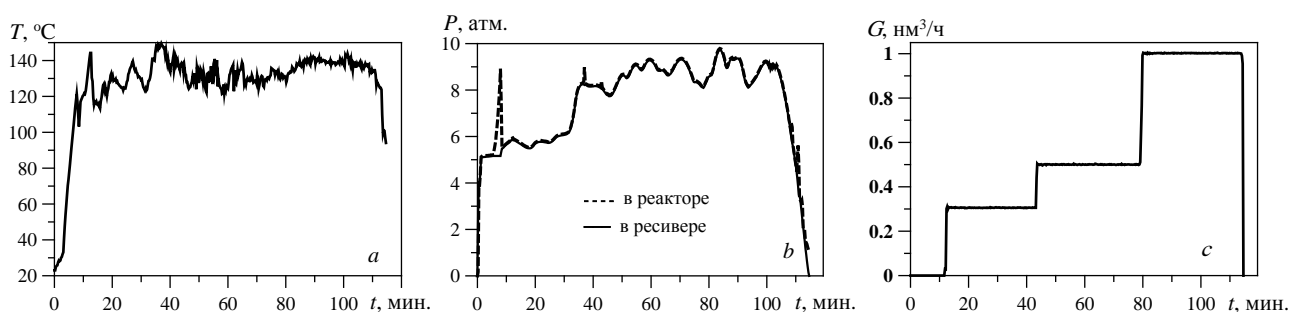
частично осаждать  $\text{NaBO}_2$  в емкости для продуктов гидролиза, понижая его концентрацию в растворе. Целью осаждения является возврат раствора с пониженной концентрацией  $\text{NaBO}_2$  в рабочий цикл для максимального использования воды. При этом необходима реализация циклического режима работы реактора: заполнение реактора свежим рабочим раствором, циркуляция раствора через КБ и периодический слив отработанного раствора, нагреватель для старта процесса гидролиза и наличие ресивера водорода.

Схема генератора водорода представлена на рисунке 7.

Рабочий раствор  $\text{NaBH}_4$  приготавливается в контейнере-смесителе 1, для этого открывается кран между емкостью для раствора  $\text{NaBO}_2$  и контейнером-смесителем, и некоторое количество раствора  $\text{NaBO}_2$  переливается в контейнер-смеситель, после чего кран закрывается до следующего цикла приготовления рабочего раствора. Далее в контейнер-смеситель добавляется порошок сухого  $\text{NaBH}_4$ , и после перемешивания раствор подается в реактор 3 с помощью насоса 2. Рабочий раствор заполняет нижнюю часть реактора, но не КБ. Циркуляцию раствора через КБ осуществляет насос 4, который забирает раствор через дно реактора и прокачивает его через КБ. При запуске реактора необходим принудительный разогрев раствора до температуры, которая обеспечивает старт самоподдерживающегося процесса. Такой разогрев осуществляется электрического нагревателем 5, который после запуска выключается, так как тепла выделяющегося при гидролизе достаточно для поддержания рабочей температуры в реакторе. Контроль окончания процесса осуществляется с помощью крана 6 и датчика давления 7. После завершения оче-

редного цикла гидролиза в реакторе часть рабочего раствора сливается в дозирующую емкость 8. Поэтапное удаление раствора из реактора позволяет контролировать количество горячего раствора  $\text{NaVO}_2$  в реакторе. Оставшийся в реакторе горячий раствор играет роль теплового буфера, который нагревает подаваемый новый раствор  $\text{NaBH}_4$ , смешиваясь с ним.

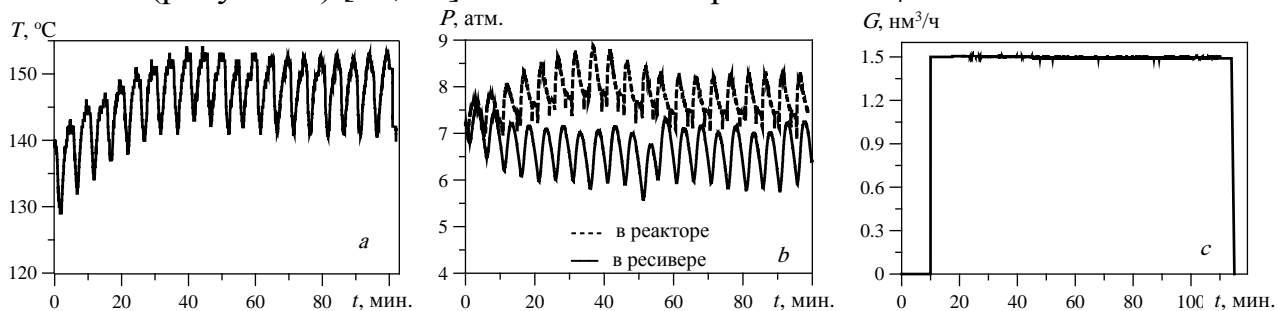
Испытания генератора водорода проводились с целью выбора подходящего температурного режима реактора и концентрации  $\text{NaBH}_4$  в растворе, а также уровня рабочего давления в реакторе с использованием коммерческих катализаторов [6, 11–13, 24, 26]. После завершения испытаний потери  $\text{NaBH}_4$  составляют не более 4%, и могут быть связаны с наличием остаточного  $\text{NaBH}_4$  в емкости для отработанного раствора при сливе порций раствора в процессе проведения эксперимента. Проведенные испытания продемонстрировали работоспособность генератора водорода (рисунок 8). В то же время было установлено, что 7.0%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор практически полностью разрушается во всем диапазоне рабочих концентраций раствора. Вероятнее всего, такой эффект связан с бурно выделяющимся во время гидролиза водородом. Видимого механического разрушения Pt, Rh, Pd катализаторов не наблюдалось, но они теряют свою активность при многократном их использовании.



**Рисунок 8.** – Эволюция температуры раствора в реакторе (a), давлений в реакторе и ресивере (b), производительности водорода (c) с катализатором 1.0% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В связи с этим, проведены испытания генератора водорода с новым катализатором для проверки его механической прочности, возможности разрушения в процессе эксплуатации и оценки полноты выработки  $\text{NaBH}_4$ . При анализе испытаний генератора водорода было отмечено, что разработанный катализатор обеспечивает достаточную скорость гидролиза, но во время старта необходим разовый предварительный нагрев системы. Время необходимое для запуска генератора водорода колеблется в интервале 8–10 мин. Стабильность работы генератора водорода повышается с ростом давления и температуры в реакторе. В качестве нижнего уровня рабочей температуры принято 120–130 °С, а нижнего уровня давления – 6–7 атм. Также необходимо иметь значительный объем разогретого раствора в реакторе, и готовить рабочий раствор с достаточно вы-

сокой концентрацией  $\text{NaBH}_4$ . В качестве рабочей концентрации выбраны растворы с мольным соотношением  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4 \leq 9$ , что соответствует  $\geq 19$  вес. %  $\text{NaBH}_4$ . Испытания показали, что температура в растворе может поддерживаться на уровне 140–155 °С, что позволяет процессу гидролиза идти с высокой скоростью [14, 24]. Проведенные испытания продемонстрировали работу генератора в стационарном режиме с производительностью по водороду  $1.5 \text{ нм}^3/\text{ч}$  (рисунок 9) [11, 29]. Степень конверсии  $\text{NaBH}_4$  составляет 98 %.



**Рисунок 9.** – Эволюция температуры раствора в реакторе (а), давления в реакторе и ресивере (b), производительности водорода (с) с сеточным катализатором

**В четвертой главе** предложена математическая модель физических процессов в реакторе, и выполнены расчеты с целью оценки влияния параметров конструкции на эффективность гидролиза.

Основные параметры, определяющие производительность реактора и степень конверсии  $\text{NaBH}_4$  следующие: периодичность замены отработанного раствора свежим, объем и концентрация свежего раствора, объем раствора в реакторе и объем КБ, скорость циркуляции раствора через КБ, и температура раствора [18, 23]. Описание каталитического гидролиза  $\text{NaBH}_4$  основано на модели нулевого порядка, что естественно при интенсивной циркуляции. Диффузионное ограничение скорости вводится для степеней конверсии выше 95%. Важнейшими механизмами переноса тепла в реакторе являются испарение и конденсация воды. Основное испарение воды происходит в КБ, где максимальная температура и развитая поверхность. Конденсируются пары на охлаждаемых поверхностях реактора и конденсатора. Полная математическая формулировка модели содержит 6 дифференциальных и 6 алгебраических уравнений, совместное решение которых дает эволюцию во времени концентрации  $\text{NaBH}_4$  в растворе, массы водорода в ресивере, температуры КБ, температуры раствора, температуры конденсатора и давления в реакторе. Ниже приведены основные уравнения модели. Эволюция средней концентрации  $\text{NaBH}_4$  в реакторе:

$$\frac{dC_{\text{NaBH}_4}}{dt} = -\frac{\dot{m}_{\text{sol}}}{m_{\text{sol}}} (C_{\text{NaBH}_4} - C_{\text{NaBH}_4}^{\text{out}}) - C_{\text{NaBH}_4} A_{\text{sol}} e^{-\frac{E_{\text{sol}}}{T_{\text{sol}}}} + \delta(t - i\tau) \frac{v\rho_{\text{sol}}}{m_{\text{sol}}} (C_{\text{NaBH}_4}^{\text{in}} - C_{\text{NaBH}_4}) \quad (2)$$



$$C_{NaBH_4}^{out} = \text{Max} \left[ C_{NaBH_4} - S_{cat} A_{cat} e^{-\frac{E_{cat}}{T_{cat}}} \frac{V_{cat} \rho_{sol}}{\dot{m}_{sol}}, C_{NaBH_4}^{diff} \right] \quad (3)$$

Изменение массы водорода в генераторе водорода:

$$\frac{dM_{H_2}}{dt} = -m_{sol} \frac{dC_{NaBH_4}}{dt} \frac{4\mu_{H_2}}{\mu_{NaBH_4}} - \tilde{m}_{H_2} \quad (4)$$

Уравнения энергии для КБ (5), раствора (6), оболочки реактора (7) и конденсатора (8):

$$\frac{dT_{cat}}{dt} = \frac{\dot{m}_{sol} h_{hydr}}{m_{cat} c_{cat}} (C_{NaBH_4} - C_{NaBH_4}^{out}) - \frac{\dot{m}_{H_2O}^{cat} h_{H_2O}^{evap}}{m_{cat} c_{cat}} S_{cat}^{evap} + \frac{\dot{m}_{sol} c_{sol}}{m_{cat} c_{cat}} (T_{sol} - T_{cat}) \quad (5)$$

$$\frac{dT_{sol}}{dt} = \frac{h_{hydr}}{c_{sol}} C_{NaBH_4} A_{sol} e^{-\frac{E_{sol}}{T_{sol}}} - \frac{\dot{m}_{sol}}{m_{sol}} (T_{sol} - T_{cat}) - \frac{\dot{M}_{H_2O}^{sol} h_{H_2O}^{evap}}{m_{sol} c_{sol}} + \frac{\alpha_{sol} S_{sol}}{m_{sol} c_{sol}} (T_{sol} - T_{amb}) \quad (6)$$

$$\frac{dT_{shell}}{dt} = \frac{\dot{m}_{H_2O}^{shell} h_{H_2O}^{evap}}{m_{shell} c_{shell}} S_{shell} - \frac{\alpha_{shell} S_{shell}}{m_{shell} c_{shell}} (T_{shell} - T_{amb}) \quad (7)$$

$$\frac{dT_{cond}}{dt} = \frac{\dot{m}_{H_2O}^{cond} h_{H_2O}^{evap}}{m_{cond} c_{cond}} S_{cond}^{evap} - \frac{\alpha_{cond} S_{cond}}{m_{cond} c_{cond}} (T_{cond} - T_{amb}) \quad (8)$$

Баланс потоков испарения и конденсации

$$\dot{M}_{H_2O}^{sol} = \dot{m}_{H_2O}^{cat} S_{cat}^{evap} + \dot{m}_{H_2O}^{shell} S_{shell} + \dot{m}_{H_2O}^{cond} S_{cond} \quad (9)$$

Потоки испарения/конденсации для КБ, оболочки реактора и конденсатора:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{H_2O}^{cat} &= \alpha_{H_2O}^{evap} (2\pi R_g T_{cat})^{-1/2} [P_{H_2O\_eq}(T_{cat}) - P_{H_2O\_eq}(T_{sol})] \\ \dot{m}_{H_2O}^{shell} &= \alpha_{H_2O}^{evap} (2\pi R_g T_{shell})^{-1/2} [P_{H_2O\_eq}(T_{shell}) - P_{H_2O\_eq}(T_{sol})] \\ \dot{m}_{H_2O}^{cond} &= \alpha_{H_2O}^{evap} (2\pi R_g T_{cond})^{-1/2} [P_{H_2O\_eq}(T_{cjd}) - P_{H_2O\_eq}(T_{sol})] \end{aligned} \quad (10)$$

Изменение давления в реакторе

$$P = \frac{\frac{R_g M_{H_2}}{\mu_{H_2}} + P_{eqv}^{H_2O}(T_{sol}) \frac{V_{react}}{T_{sol}} + P_{eqv}^{H_2O}(T_{cond}) \frac{V_{cond}}{T_{cond}}}{\frac{V_{react}}{T_{sol}} + \frac{V_{cond}}{T_{cond}} + \frac{V_{res}}{T_{amb}}} \quad (11)$$

где  $C_{NaBH_4}$  – средняя концентрация  $NaBH_4$  в растворе реактора, безразмерная;  $C_{NaBH_4}^{in}$ ,  $C_{NaBH_4}^{out}$  – концентрации  $NaBH_4$  в свежем растворе и на выходе из КБ, безразмерная;  $C_{NaBH_4}^{diff}$  – граница перехода каталитического процесса в диффузионный режим, безразмерная;  $m_{sol}$  и  $\rho_{sol}$  – масса раствора, кг, и плотность раствора, кг/м<sup>3</sup>, в реакторе;  $\dot{m}_{sol}$  и  $\dot{q}_{sol}$  – массовая, кг/с, и объемная, м<sup>3</sup>/с, скорости циркуляции раствора через КБ;  $T_{cat}$ ,  $T_{sol}$ ,  $T_{shell}$ ,  $T_{cond}$ ,  $T_{amb}$  – температуры КБ, раствора в реакторе, оболочки реактора, конденсатора и окружающего воздуха, °К;  $A_{sol}$ ,  $E_{sol}$ ,  $A_{cat}$ ,  $E_{cat}$  – константы Аррениуса гомогенного и каталитического гидролиза, с<sup>-1</sup>, °К;  $S_{cat}$  – площадь каталитической поверхности в КБ, м<sup>2</sup>;  $v$  – объем сливаемого отработанного раствора (заливаемого свежего), м<sup>3</sup>;  $\tau$ ,  $i$  – период замены раствора и номер периода, с;  $V_{cat}$ ,  $V_{react}$ ,  $V_{cond}$ ,  $V_{res}$  – объемы КБ, реактора, конденсатора и ресивера, м<sup>3</sup>;  $M_{H_2}$  – масса водорода в генераторе, кг;  $\tilde{m}_{H_2}$  – массовый расход водорода из генератора, кг/с;  $m_{cat}$ ,  $m_{sol}$ ,  $m_{shell}$ ,  $m_{cond}$  – массы КБ, раствора, оболочки реактора и конденсатора, кг;  $c_{cat}$ ,  $c_{sol}$ ,  $c_{shell}$ ,  $c_{cond}$  – теплоемкости КБ, раствора, оболочки, конденсатора, Дж/кг/°К;  $\dot{m}_{H_2O}^{cat}$ ,  $\dot{m}_{H_2O}^{shell}$ ,  $\dot{m}_{H_2O}^{cond}$  – плотности массового потока испаряющейся или конденсирующейся воды из КБ, на оболочке реактора и на поверхностях конденсатора, кг/с/м<sup>2</sup>;  $\dot{M}_{H_2O}^{sol}$  – массовый поток испаряющейся воды из раствора в реакторе, кг/с;  $h_{hydr}$ ,  $h_{H_2O}^{evap}$  – теплота гидролиза  $NaBH_4$  и теплота испарения воды, Дж/кг;  $S_{sol}$ ,  $S_{shell}$ ,  $S_{cond}$  – площади теплоотдачи тепла в окружающую среду раствора, оболочки реактора и конденсатора, м<sup>2</sup>;  $\alpha_{sol}$ ,  $\alpha_{shell}$ ,  $\alpha_{cond}$  – коэффициенты теплопередачи в окружающую среду от раствора, оболочки реактора и конденсатора, Вт/м<sup>2</sup>/°К;  $\alpha_{H_2O}^{evap}$  – коэффициент испарения воды, безразмерная;  $P_{H_2O_{eq}}(T)$  – давление насыщенного пара воды, Па;  $\mu_{H_2}$ ,  $\mu_{NaBH_4}$  – молекулярные веса водорода и  $NaBH_4$ , г/моль;  $R_g$  – универсальная газовая константа, Дж/моль°К.

Часть неизвестных и трудно измеряемых коэффициентов переноса, использованных в модели, определялась при настройке модели по результатам экспериментов. Последующие параметрические расчеты были выполнены с этими коэффициентами. Пример расчета приведен на рисунке 10. Левый график показывает изменение во времени температуры, а правый – давления. В

расчетах периодическая структура процесса более регулярная, чем в эксперименте, но совпадение характерных значений хорошее.

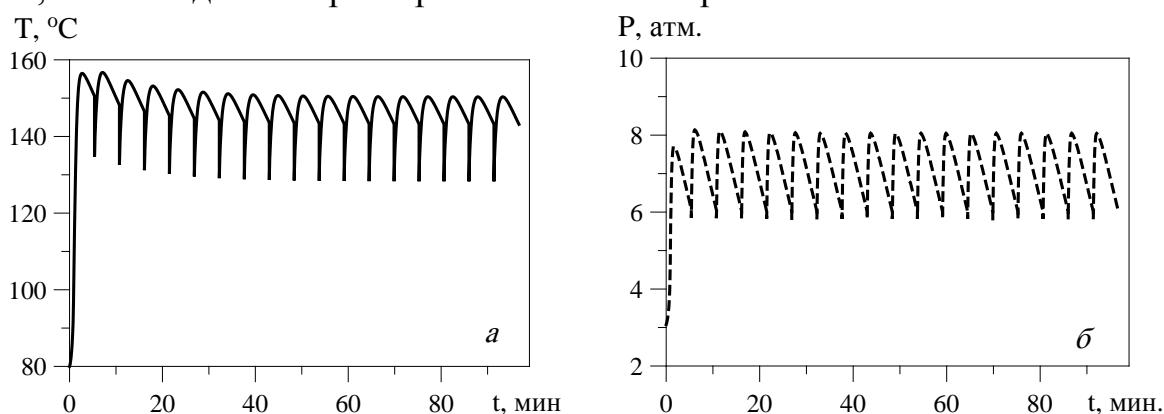


Рисунок 10. – Расчетные температура раствора (а) и давления (б) в реакторе

Параметрические расчеты были направлены на выявление области значений параметров модели, обеспечивающих высокую эффективность работы реактора. Главным параметром предлагаемой конструкции реактора является скорость циркуляции раствора через КБ. Уменьшение этой скорости ухудшает качество гидролиза, т.е., растут потери  $\text{NaBH}_4$  (и водорода) из-за слива не полностью прореагировавшего раствора из реактора. Увеличение скорости циркуляции приводит почти к 100% конверсии, а период подачи свежего раствора

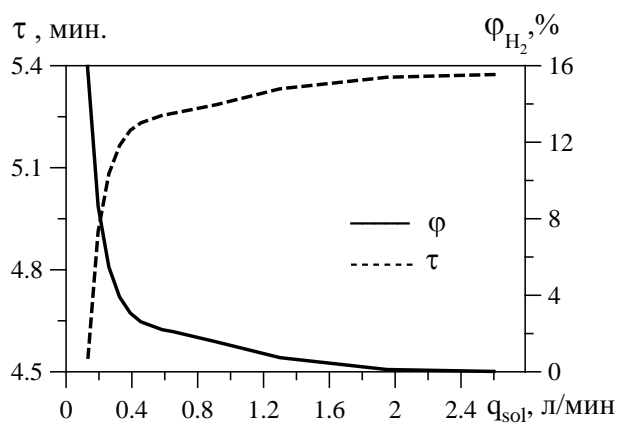
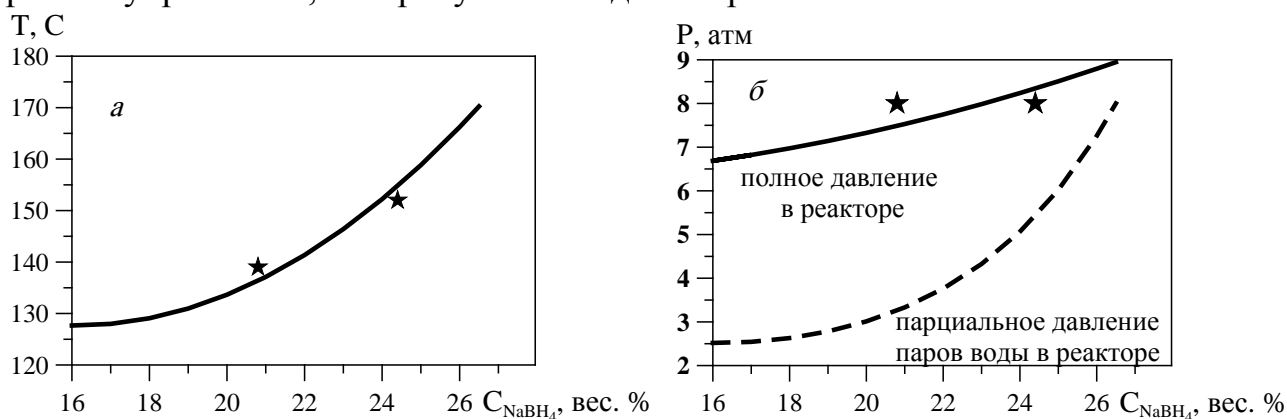


Рисунок 11. – Зависимость периода подачи раствора  $\tau$  и относительных потерь водорода  $\varphi$  от объемной скорости циркуляции раствора

стремится к величине, рассчитанной из закона сохранения массы. В результате серии расчетов с различными объемными скоростями циркуляции  $\dot{q}_{sol}$  были получены зависимости периода подачи свежего раствора  $\tau$  и относительных потерь водорода  $\varphi_{H_2}$  от параметра  $\dot{q}_{sol}$ , которые представлены на рисунке 11. При расходе  $\dot{q}_{sol} = 1.3$  л/мин, равном скорости циркуляции в экспериментах, расчетные потери  $\sim 1\%$  (рисунок 11), что хорошо согласуется с экспериментом. Второй по важности

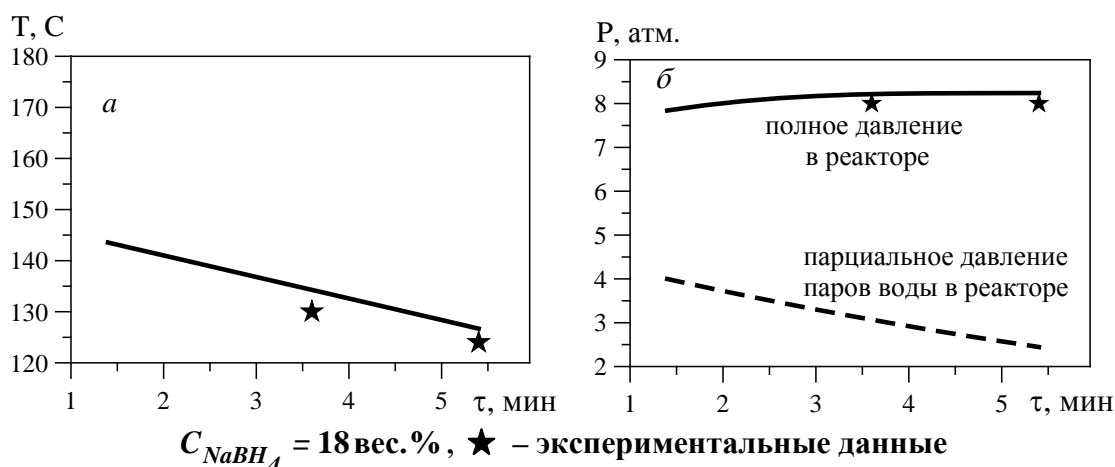
режимный параметр генератора - температура раствора в реакторе. Повышение температуры ускоряет и гидролиз, что позитивный фактор, и испарение воды, что усложняет задачу осушения водорода. В рамках анализа этих тенденций были выполнены расчеты для двух способов управления производительностью реактора: изменением концентрации свежего раствора и изменением периода подачи раствора с постоянной концентрацией.

На рисунке 12 даны зависимости температуры и давлений для первого варианта управления, а на рисунке 13 – для второго.



Период замены раствора – 5.4 мин, ★ – экспериментальные данные

Рисунок 12. – Зависимости средней температуры раствора (а) и давлений в реакторе (б) от концентрации рабочего раствора



$C_{NaBH_4} = 18$  вес.%, ★ – экспериментальные данные

Рисунок 13. – Зависимости средней температуры раствора (а) и давлений в реакторе (б) от периода замены рабочего раствора

Увеличение концентрации приводит к быстрому росту температуры и парциального давления паров воды. Изменением периода подачи раствора характеризуется более медленным ростом температуры, что для созданного генератора предпочтительнее. Хорошее совпадение измеренных и расчетных характеристик свидетельствует в пользу адекватности разработанной модели [18].

Модель тепловых и химических процессов создана для проектирования и оптимизации циркуляционных реакторов разной производительности. Способы моделирования физических процессов, заложенные в модель, достаточно универсальные, и могут быть адаптированы под другие химические реакции, отличные от гидролиза  $NaBH_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Разработана новая методика определения степени разложения  $\text{NaBH}_4$  при проведении гидролиза в герметичном реакторе [1–5, 10, 15, 17], основанная на восстановлении степени гидролиза  $\text{NaBH}_4$  по измерениям давления и температуры. Данная методика легко автоматизируется и позволяет получать кинетические данные в реальном времени. Разработаны и изготовлены специальные реакторы, отвечающие условиям максимальной герметичности с применением жидкостного затвора для генерирующегося водорода, что исключает потери водорода.

2. Получены новые экспериментальные данные о скорости гидролиза  $\text{NaBH}_4$  в растворах  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  в интервале температур 25–80 °С и концентраций щелочи от 0.25 до 2.0 н.  $\text{NaOH}$  [1, 2, 5, 19–21, 25–27]. Интервал исследованных температур и концентраций является характерным для хранения и использования рабочих растворов  $\text{NaBH}_4$ . Для обобщения предложена аналитическая зависимость, с помощью которой можно выбрать необходимую концентрацию щелочи в зависимости от требуемого времени хранения и температурных условий.

3. Впервые экспериментально исследованы скорости гидролиза суспензий и твердых трехкомпонентных композиций  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  [1, 20, 26] в интервале температур 25–80 °С, в диапазоне мольных соотношений  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$  от 2 до 3.5 и концентраций щелочи от 0.025 до 1.0 н.  $\text{NaOH}$ . Использование суспензий для хранения при комнатных температурах уменьшает скорость гидролиза примерно в 10 раз. Но при температурах выше 40 °С эффект замедления уменьшается и его недостаточно, чтобы достичь требуемой стабильности (разложение ~ 0.5%/ч  $\text{NaBH}_4$ ). Для твердых композиций присутствие щелочи в условиях дефицита воды практически не влияет на процесс гидролиза  $\text{NaBH}_4$ . Твердые составы стабильны до температуры 36.4 °С – начало разложения кристаллогидрата  $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , дальнейшее повышение температуры ускоряет гидролиза, что ведет к потерям водорода [21].

4. Впервые предложено технологическое решение с хранением  $\text{NaBH}_4$  в твердом виде [7], дозированием его в виде фиксированных объемов порошка [12, 24] и использование насыщенного раствора  $\text{NaBO}_2$  в качестве растворителя [13, 14, 16]. Такое решение позволяет исключить использование щелочи, как стабилизирующей добавки, в результате конечный продукт раствор

$\text{NaBO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , а не  $\text{NaBO}_2/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ , что упрощает процесс рециклинга  $\text{NaBO}_2$  в  $\text{NaBH}_4$ .

5. Создан и экспериментально исследован генератор водорода на  $\text{NaBH}_4$  [6–9, 11–14, 22, 24, 28–31]. Предложенная циркуляционная схема каталитического реактора имеет ряд преимуществ: многократное прохождение раствора через каталитический блок позволяет использовать менее эффективный катализатор; объем каталитического блока меньше; поверхность катализатора омывается раствором с большей скоростью, что повышает степень конверсии (снижается масштаб диффузии); температурные и концентрационные условия в каталитическом блоке близки к однородным, что устраняет осаждение  $\text{NaBO}_2$  на поверхности катализатора (отсутствуют локальные области пересыщения). продемонстрирована устойчивая работа реактора с высокой степенью конверсии (выход водорода выше 97 %) при производительности до  $1.5 \text{ нм}^3/\text{ч}$  [11].

6. Разработана математическая модель для описания тепловых и химических процессов в циркуляционном каталитическом реакторе, включающая систему из шести обыкновенных дифференциальных уравнений [18, 23]. Вследствие интенсивности процессов испарения и конденсации модель переноса тепла внутри реактора сведена к соотношениям типа Герца-Кнудсена, что позволило описывать поведение сложной конструкции простым набором обыкновенных дифференциальных уравнений. В результате параметрических расчетов получена зависимость эффективности реактора от скорости циркуляции раствора через каталитический блок. Показано, что управление производительностью генератора предпочтительно выполнять за счет изменения периода подачи рабочего раствора, а не изменением его концентрации.

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Полученные экспериментальные данные по стабильности хранения растворов, суспензий и твердых трехкомпонентных композиций  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  [1, 2, 5] необходимы при разработке различных генераторов водорода, использующих  $\text{NaBH}_4$  в качестве источника водорода.

Разработанная и испытанная конструкция каталитического реактора циркуляционного типа эффективна не только для генераторов водорода, но и для других каталитических процессов, где использование такой схемы может дать высокую степень конверсии и снизить требования к активности катализатора (снижение цены).

Предложенная математическая модель тепловых и массообменных процессов в циркуляционном реакторе может использоваться для оптимизационных расчетов конструкций генераторов водорода различной производительности.

сти. При необходимости модель может быть модифицирована и под другие каталитические процессы, протекающие в водных растворах.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

### Статьи в рецензируемых научных изданиях

1. Минкина, В. Г. Стабильность водно-щелочных составов борогидрида натрия / В. Г. Минкина, С. И. Шабуня, В. И. Калинин, В. В. Мартыненко // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, №3. – С. 393–398.

2. Minkina, V. Long-Term Stability of Sodium Borohydrides for Hydrogen Generation / V. Minkina, S. Shabunya, V. Kalinin, V. Martynenko, A. Smirnova // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33, No 20. – P. 5629–5635.

3. Калинин, В. И. Борогидрид калия как источник водорода / В.И. Калинин, В. Г. Минкина, С. И. Шабуня, В. В. Мартыненко // Тепло- и массоперенос – 2008: сб. науч. тр. – Минск : Ин-т тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2009. – С.89–92.

4. Шабуня, С. И. Экспериментальные исследования кинетики гидролиза водно-щелочных растворов борогидрида натрия / С. И. Шабуня, В. Г. Минкина, А. А. Нестерук, В. И. Калинин, В. В. Мартыненко // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т.85, № 8. – С. 1225–1232.

5. Minkina, V. Stability of Alkaline Aqueous Solutions of Sodium Borohydride / V. Minkina, S. Shabunya, V. Kalinin, V. Martynenko, A. Smirnova // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37, No 4. – P. 3313–3318.

6. Минкина В. Г. Генератор водорода на борогидриде натрия / В.Г. Минкина, С. И. Шабуня, В. И. Калинин // Тепло- и массоперенос – 2012: сб. науч. тр. – Минск : ИТМО имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. – С. 39–43.

7. Минкина, В. Г. Разработка генератора водорода на борогидриде натрия / В. Г. Минкина, С. И. Шабуня, В. И. Калинин // Химическая технология. – 2013. – №11. – С. 698–704.

8. Минкина, В. Г. Циркуляционная схема генератора водорода на борогидриде натрия / В. Г. Минкина, С. И. Шабуня, В. И. Калинин // Тепло- и массоперенос – 2013: сб. науч. тр. – Минск : Ин-т тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2014. – С. 28–32.

9. Минкина, В. Г. Генератор водорода с использованием борогидрида натрия / В. Г. Минкина, С. И. Шабуня, В. И. Калинин// Химическая технология. – 2014. – №3. – С. 178–184.

10. Минкина, В. Г. Каталитический гидролиз борогидрида натрия для получение водорода / В. Г. Минкина, В. И. Калинин, С. И. Шабуня // Тепло- и массо-

перенос – 2014: сб. науч. тр. – Минск : Ин-т тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2015. – С. 127–131.

11. Минкина, В. Г. Получение водорода из борогидрида натрия с использованием сеточного никелевого катализатора / В. Г. Минкина, В. И. Калинин, С. И. Шабуня // Химическая технология. – 2015. – №7. – С. 408–414.

12. Minkina, V. Hydrogen generation and storage from sodium borohydride / V. Minkina, S. Shabunya, V. Kalinin // Progress in clean energy. – 2015. – Vol. 2. Novel Systems and Applications by Springer. – P. 501–512.

13. Minkina, V. G. Hydrogen generation from sodium borohydride solutions for stationary applications/ V. G. Minkina, S. I. Shabunya, V. I. Kalinin, A. Smirnova // Int. J. of Hydrogen Energy. – V. 41, No 22. – 2016. – P. 9227–9233.

14. Minkina, V. G. Producing Hydrogen from Sodium Borohydride Using Mesh Nickel Catalyst / V. G. Minkina, V. I. Kalinin, S. I. Shabunya // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 50, No. 4. – P. 537–542.

15. Минкина, В. Г. Гидролиз борогидрида натрия с рутениевым катализатором для получения водорода / В. Г. Минкина, В. И. Калинин, С. И. Шабуня // Тепло- и массоперенос – 2015: сб. науч. тр. – Минск : Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2016. – С. 99–103.

16. Минкина, В. Г. Исследование растворимости борогидрида и метабората натрия в водном растворе / В. Г. Минкина, С. И. Шабуня, В. И. Калинин // Тепло- и массоперенос – 2016: сб. науч. тр. – Минск : Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2017. – С. 96–100.

17. Минкина, В. Г. Производство водорода в процессе каталитического гидролиза водного раствора борогидрида натрия / В. Г. Минкина, С. И. Шабуня, В. И. Калинин // Тепло- и массоперенос – 2017: сб. науч. тр. – Минск : Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2018. – С. 96–99.

18. Шабуня, С. И. Моделирование процесса гидролиза борогидрида натрия в циркуляционном реакторе / С. И. Шабуня, В. И. Калинин, В. Г. Минкина, В. В. Мартыненко // Инж.-физ. журн. – 2018. – Т. 91, №6. – С. 1700–1705.

### **Статьи в сборниках трудов и материалов конференций**

19. Minkina, V. Storage stability of strong solutions of alkali metals borohydride as a hydrogen source / V. Minkina, S. Shabunya, V. Kalinin, V. Martynenko, V. Zhdanok // Proceeding of the XI Intern. Conference ICHMS'2007. – Sudak. Ukraine, September 22–28, 2007. – P. 1072–1073.

20. Minkina, V. Sodium borohydride as a way of hydrogen storage / V. Minkina, V. Kalinin, S. Shabunya, V. Martynenko // APNFM 2008: Conference Proceedings. – Dresden. Germany, January 23–25, 2008. – P. 325–329.



21. Minkina, V. Borohydride for hydrogen energy application / V. Minkina, V. Kalinin, S. Shabunya, V. Martynenko // Proceeding of the XI Intern. Conference ICHMS'2009. – Yalta. Ukraine, August 25–30, 2009. – P. 1054–1057.

22. Kalinin, V., Automated installation producing pure hydrogen by borohydrides catalytic hydrolysis / V. Kalinin, V. Minkina, S. Shabunya, V. Martynenko // Proceeding of the XI Intern. Conference **Ошибка! Ошибка связи.** – Yalta. Ukraine, August 25–30, 2009. – P. 1058–1061.

23. Minkina, V. Hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen generation / V. Minkina, V. Kalinin, S. Shabunya, H. Yoshida // Proceeding of the World Hydrogen Energy Congress. – Essen, Germany, May 17–21, 2010. – P. 269-274.

24. Minkina, V. Hydrogen generation and storage from sodium borohydride / V. Minkina, S. Shabunya, V. Kalinin // Proceeding of the 13<sup>th</sup> International Conference on Clean Energy. – Istanbul. Turkey, June 8-12, 2014. – P. 1101–1109.

### **Тезисы докладов на конференциях**

25. Minkina, V. Storage Stability of Water-Alkaline Compositions of Borohydrides / V. Minkina, S. Shabunya, V. Martynenko, V. Kalinin // Abstract of the 5th Intern. Conference on Fuel Cell Science, Engineering, and Technology. – Brooklyn, New York. USA, June 18-20, 2007. – P. 215.

26. Минкина, В. Г. Борогидрид натрия как способ хранения водорода / В. Г. Минкина, С. И. Шабуня, В. И. Калинин, В. В. Мартыненко // XIII Минский междунар. форум по тепло- и массообмену: тез. докл. и сообщ. 19–23 мая 2008 г. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2008. – Т. 2. – С. 406-408.

27. Минкина, В. Г. Борогидрид натрия для производства высокочистого водорода / В. Г. Минкина, В. И. Калинин, С. И. Шабуня, В. В. Мартыненко, Х. Ешида, // XIV Минский междунар. форум по тепло- и массообмену: тез. докл. и сообщ. 10–13 сентября 2012 г. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2012. – Т. 2. – С. 101–105.

28. Minkina, V. Chemical Hydrides as an Efficient Source for Hydrogen Production and Storage / V. Minkina, S. Shabunya, V. Kalinin // Abstracts of the 10th Conference on Sustainable Development of Energy, Water, and Environment Systems. – Dubrovnik. Croatia, 27 Sept. – 3 Oct. 2015. – P. 538.

29. Minkina, V. Catalytic hydrolysis of the hydrides to produce hydrogen for fuel cells / V. Minkina, S. Shabunya, V. Kalinin // Abstracts of EUROPACAT 2017. – Florence. Italy, 27-31 August 2017. – P. 291-292.

## Патенты

30. Установка для получения водорода из раствора соли гидрида металла: пат. 7854 Респ. Беларусь : МПК С 01В 3/02, В 01J 7/00, В 01J 8/02 / В. Г. Минкина, В. И. Калинин, С. И. Шабуня ; заявитель Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси». – № и 20110475 ; заявл. 14.06.2011 ; дата опубл. 29.09.2011.

31. Устройство для получения водорода из раствора соли гидрида металла : пат. 19210 Респ. Беларусь : МПК В 01J 7/00, В 01J 8/02, С 01В 3/02 / В. Г. Минкина, В. И. Калинин, С. И. Шабуня ; заявитель Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси». – № а 20120417 ; заявл. 21.03.2012 ; дата опубл. 18.02.2015.

## РЕЗЮМЕ

Калинин Владимир Иванович

### ТЕПЛО- И МАССООБМЕН ПРИ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА ИЗ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ

**Ключевые слова:** борогидрид натрия, гидролиз, степень превращения, стабильность хранения, катализатор, циркуляционный генератор водорода, математическая модель.

**Объект исследования:** трехкомпонентные составы на основе борогидрида натрия  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  при использовании  $\text{NaBH}_4$  для генерации водорода в каталитическом реакторе циркуляционного типа.

**Предмет исследования:** кинетические характеристики процесса гидролиза  $\text{NaBH}_4$  в различных трехкомпонентных составах  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ .

**Цель исследования:** разработка эффективной технологии получения водорода из борогидрида натрия, и создание демонстрационного образца генератора водорода.

**6. Полученные результаты и их новизна.** Получены новые экспериментальные данные по устойчивости при хранении трехкомпонентных составов  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  при различных температурах и концентрациях. Впервые экспериментально исследованы суспензии и твердые трехкомпонентные композиции  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ . Впервые создан и экспериментально исследован генератор водорода с циркуляционным каталитическим реактором. Продемонстрирована устойчивая работа генератора с высокой степенью конверсии (выход водорода выше 97 %) при производительности до  $1.5 \text{ нм}^3/\text{ч}$ . Разработана математическая модель тепловых и массообменных процессов при гидролизе  $\text{NaBH}_4$  в циркуляционном каталитическом реакторе для оптимизации конструкции генераторов такого типа и их масштабирования.

**Область применения:** разработка генераторов водорода, использующих борогидрид натрия в качестве источника водорода, в других каталитических процессах для повышения степени конверсии и снижения требований к активности катализатора, оптимизация конструкций генераторов водорода различной производительности.

## РЭЗІЮМЭ

Калінін Уладзіір Іванавіч

### ЦЕПЛА-І МАСААБМЕН ПРЫ ГЕНЕРАЦЫІ ВАДАРОДУ З БОРАГІДРЫДУ НАТРЫЮ

**Ключавыя словы:** борагідрыд натрыю, гідроліз, ступень пераўтварэння, стабільнасць захоўвання, каталізатар, цыркуляцыйны генератар вадароду, матэматычная мадэль.

**Аб'ектам даследавання** з'яўляюцца трохкампанентныя саставы на аснове борагідрыду натрыю  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  пры выкарыстанні  $\text{NaBH}_4$  для генерацыі вадароду ў каталітычным рэактары цыркуляцыйнага тыпу.

**Прадмет даследавання:** Кінетычныя характарыстыкі працэсу гідролізу  $\text{NaBH}_4$  пры розных саставах  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ .

**Мэта даследавання:** распрацоўка эфектыўнай тэхналогіі атрымання вадароду з борагідрыду натрыю і стварэнне дэманстрацыйнага ўзору генератара вадароду.

**Атрыманыя рэзультаты і іх навізна.** Атрыманы новыя эксперыментальныя дадзеныя па ўстойлівасці пры захоўванні трохкампанентных саставаў  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  пры розных тэмпературах і канцэнтрацыях. Упершыню эксперыментальна даследаваны суспензіі і цвёрдыя трохкампанентныя кампазіцыі  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ . Упершыню створаны і эксперыментальна даследаваны генератар вадароду з цыркуляцыйным каталітычным рэактарам. Прадэманстравана ўстойлівая работа генератара з высокай ступенню канверсіі (выхад вадароду звыш 97%) пры прадуктыўнасці да  $1.5 \text{ нм}^3/\text{ч}$ . Распрацавана матэматычная мадэль цеплавых і масаабменных працэсаў пры гідролізе борагідрыду натрыю ў цыркуляцыйным каталітычным рэактары для аптымізацыі канструкцыі генератараў такога тыпу і іх маштабіравання.

**Вобласць выкарыстання:** распрацоўка генератараў вадароду, якія выкарыстоўваюць борагідрыд натрыю ў якасці крыніцы вадароду, у другіх каталітычных працэсах для павышэння ступені канверсіі і зніжэння патрабаванняў да актыўнасці каталізатара, аптымізацыя канструкцый генератараў вадароду рознай прадуктыўнасці.

## SUMMARY

Kalinin Vladimir Ivanovich

### HEAT AND MASS TRANSFER IN HYDROGEN GENERATION BY SODIUM BOROHYDRIDE

**Keywords:** sodium borohydride, hydrolysis, conversion degree, storage stability, catalyst, circulating hydrogen generator, mathematical model.

**Subject of research:** three-component compositions based on sodium borohydride  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  using  $\text{NaBH}_4$  to generate hydrogen in a catalytic reactor of a circulation type.

**Scope of research:** the kinetic characteristics of the process of  $\text{NaBH}_4$  hydrolysis in different three-component compositions of  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ .

**Objective of research:** development of efficient technology for hydrogen generation using sodium borohydride and manufacturing prototype of hydrogen generator.

**Obtained results and their novelty:** New experimental data on the storage stability of the three-component  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  compositions at different temperatures and concentrations are obtained. Suspensions and solid three-component  $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$  compositions are experimentally investigated for the first time. Novel hydrogen generator with a circulating-type reactor are developed and experimentally investigated for the first time. The stable operation of the generator with a high degree of conversion (yield of hydrogen exceeds 97%) with the performance up to  $1.5 \text{ nm}^3/\text{h}$  is demonstrated. A mathematical model of heat and mass transfer processes in the hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$  in a circulating reactor is developed to optimize the design of generators of this type and their scaling.

**Scope of results:** development of hydrogen generators using sodium borohydride as a source of hydrogen in other catalytic processes to increase the conversion rate and reduce the requirements for catalyst activity, optimize the design of hydrogen generators with different performances.