

## ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ $\text{NaNH}_4$ НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{Co/TiO}_2$

© 2022 г. С. И. Шабуня<sup>а</sup>, В. Г. Минкина<sup>а, \*</sup>, В. И. Калинин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,  
ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072 Республика Беларусь

\*e-mail: [minkina@dnf.itmo.by](mailto:minkina@dnf.itmo.by)

Поступила в редакцию 01.03.2022 г.

После доработки 25.03.2022 г.

Принята к публикации 14.04.2022 г.

Представлены результаты кинетических экспериментов гидролиза концентрированных водных и водно-щелочными растворов  $\text{NaNH}_4$  с катализатором  $\text{Co/TiO}_2$ . Эксперименты в водных растворах  $\text{NaNH}_4$  проведены с моляльными концентрациями 0.25, 1 и 4 моль/кг. В водно-щелочных растворах с моляльными концентрациями  $\text{NaNH}_4$  0.25 и 1 моль/кг моляльные концентрации  $\text{NaOH}$  варьировали в интервале 0.05–8 моль/кг. Определены энергии активации в водном (64.3 кДж/моль) и водно-щелочном (53.6 кДж/моль) растворах. Обсуждаются особенности кинетических кривых и возможные кинетические схемы.

**Ключевые слова:** борогидрид натрия, каталитический гидролиз, кобальт, схемы сорбционных и кинетических процессов

**DOI:** 10.31857/S0453881122050112

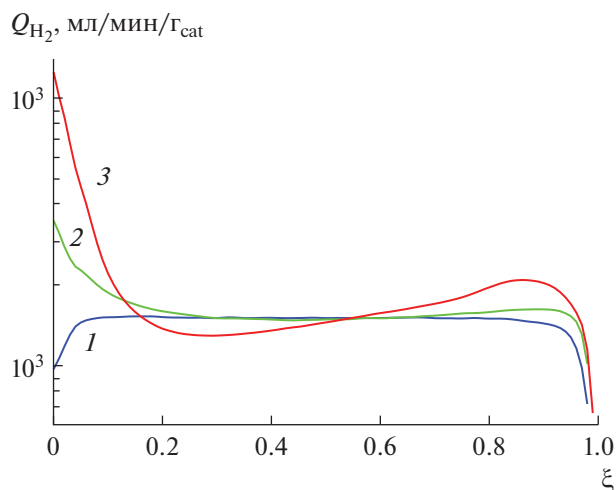
### ВВЕДЕНИЕ

Внимание к гидролизу щелочных растворов борогидрида натрия ( $\text{NaNH}_4$ ) на кобальтовых катализаторах объясняется неожиданным и пока необъясненным эффектом – возрастанием скорости генерации водорода при добавлении щелочи в водный раствор  $\text{NaNH}_4$  [1, 2]. Еще интереснее, что зависимость от концентрации щелочи немонотонная, максимальные значения скорости генерации водорода наблюдаются при моляльной концентрации  $\text{NaOH}$  0.5–3 моль/кг, а дальнейшее увеличение концентрации ведет к уменьшению этой величины [3–10]. В то же время, в случае гомогенного гидролиза и каталитического гидролиза на основе благородных металлов Pt, Ru добавление щелочи приводит к монотонному понижению скорости генерирования водорода [11–13].

**Сокращения и обозначения:**  $\xi$  – степень разложения  $\text{NaNH}_4$ ;  $R$  – константа скорости (моль/с/м<sup>2</sup>);  $N_i$  – количество молей компонент;  $Q_{\text{H}_2}$  – скорость генерирования водорода (мл/мин/г<sub>кат</sub>);  $\epsilon_{\text{empt}}$  – доля свободной поверхности;  $\epsilon_i$  – доля поверхности, занимаемая частицами сорта  $i$ ;  $M_i$  – частицы сорта  $i$ , инициирующие десорбцию адсорбированных частиц;  $E_a$  – энергия активации (Дж/моль);  $R_g$  – универсальная газовая постоянная (Дж/моль/К);  $k$  – гидратационное число.

Диапазон моляльных концентраций растворов  $\text{NaNH}_4$  1–4 моль/кг, использованных в настоящей работе, объясняется ориентацией исследований на прикладные задачи, предусматривающие применение  $\text{NaNH}_4$  в качестве источника водорода для топливных элементов. Моляльные концентрации  $\text{NaOH}$  варьировали от 0.05 до 8 моль/кг, чтобы охватить режимы и с ростом, и с падением скорости генерации водорода. Растворы с таким составом относятся к электролитам высокой концентрации, что является дополнительной особенностью при построении кинетических схем их гидролиза. В настоящее время отсутствуют не только кинетические схемы для таких процессов, сформулированные в виде математических соотношений, но и качественные объяснения, интерпретирующие все наблюдаемые эффекты с единой позиции [7, 14–16]. Авторы представленной статьи обсуждают возможные схемы сорбционных и кинетических процессов для описания каталитического гидролиза концентрированных водно-щелочных растворов  $\text{NaNH}_4$ .

В качестве косвенного подтверждения роли сорбционных процессов проведены эксперименты и найдены энергии активации для водного раствора и водно-щелочного раствора  $\text{NaNH}_4$ . Значительное уменьшение этой величины в водно-щелочном растворе трактуется как эффект сорбционных характеристик катализатора. Опре-



**Рис. 1.** Скорость генерирования водорода при 30°C в присутствии 0.05 г  $\text{Co/TiO}_2$  в водных растворах с различной молярной концентрацией  $\text{NaBH}_4$ : 0.25 (1), 1.0 (2) и 4.0 моль/кг (3).

деление энергии активации собственно гетерогенной реакции невозможно без учета процессов сорбции.

Целью настоящей работы является представление экспериментальных данных по каталитическому гидролизу водно-щелочных растворов  $\text{NaBH}_4$ , анализ специфики поведения кинетических кривых и обсуждение возможных механизмов процесса каталитического гидролиза для исследуемого типа катализатора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного компонента использовали гранулированный порошок  $\text{NaBH}_4$  (“Sigma-Aldrich”), содержание основного вещества – 98%.

Катализатор  $\text{Co}$  был синтезирован методом химического восстановления и нанесен методом пропитки на микронный порошок  $\text{TiO}_2$  (“Nanography Nano Technology”) с чистотой 99.99%, размер частиц – 325 меш. [17]. Содержание кобальта на поверхности  $\text{TiO}_2$  составляет 3.4 вес. %.

Эксперименты проводили в реакторе с максимальной герметичностью, все узлы и детали изготовлены из нержавеющей стали. Объем реактора составляет 182.5 см<sup>3</sup>, диаметр – 5 см. Температуру раствора в реакторе регистрировали датчиком с платиновым термосопротивлением Pt100 (“Autonics Corporation”, Корея). В качестве измерителя давления использовали электронные датчики фирмы “Keller” (Швейцария) на рабочие давления 2.5 и 10 бар. Давление в реакторе изменяли от атмосферного до максимального, которое определяется количеством  $\text{NaBH}_4$  в растворе. Ориентируясь на максимальное значение, выбирали

датчик с соответствующим диапазоном измерения.

Эксперименты проводили в термостате, в котором устанавливали заданную температуру и помещали в него реактор с сухим порошком  $\text{NaBH}_4$  и катализатором. После нагрева реактора до заданной температуры в него заливали необходимый объем дистиллированной воды или щелочного раствора и реактор герметизировали. Перемешивание реакционной смеси не применяли, так как раствор интенсивно перемешивается всплывающими пузырьками водорода. С момента заливки воды и до окончания гидролиза измеряли две функции – давление в реакторе, пропорциональное количеству выделяющегося водорода, и температура раствора, с помощью которых рассчитывали экспериментальные значения степени разложения  $\xi$  и объем генерируемого водорода. Во всех экспериментах использовали 0.05 г катализатора.

Три серии экспериментов по влиянию щелочи на скорость генерирования водорода выполнены при одной температуре 30°C, что упрощает первичный анализ, поскольку в таком случае кинетические характеристики являются просто константами.

Компоненты раствора характеризуем количествами частиц  $N_i$  (молей), при этом начальное количество воды всегда 1 кг, т.е.  $N_{\text{H}_2\text{O}}^0 \equiv 1000/18$ . Начальный трехкомпонентный раствор описывается числами –  $N_{\text{H}_2\text{O}}^0$ ,  $N_{\text{NaBH}_4}^0$ ,  $N_{\text{NaOH}}^0$ , т.е.  $N_{\text{NaBH}_4}^0$  и  $N_{\text{NaOH}}^0$  являются молярными концентрациями  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{NaOH}$  в исходном растворе. По мере гидролиза происходит изменение количества не только разных ионов, содержащих бор, но и молекул воды, т.е. текущие числа  $N_i$  будут несколько отличаться от строгого определения молярных концентраций.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

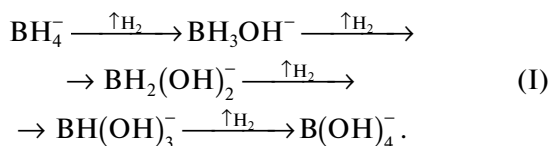
На рис. 1 приведены графики скорости генерации водорода  $Q_{\text{H}_2}$  в экспериментах с водными растворами в зависимости от степени гидролиза  $\xi$ . Использование степени гидролиза вместо времени позволяет удобно сопоставлять результаты разных экспериментов, гидролиз которых занимает разное время.

Область  $0 \leq \xi \leq 1$  на рис. 1 можно условно разделить на три подобласти:  $\xi < 0.2$ ,  $0.2 < \xi < 0.9$  и  $\xi > 0.9$ . В центральной области (основная часть гидролиза) скорость генерации водорода почти постоянная, а наблюдаемые отклонения от константы наиболее заметны для раствора с 4 молями  $\text{NaBH}_4$ , но и они небольшие. Падение скорости

генерации водорода на конечной стадии гидролиза можно связать с переходом процесса из кинетического в диффузионный режим. Особенности кинетики гидролиза растворов разной концентрации в наибольшей степени проявляются на начальном участке гидролиза.

В точке  $\xi \approx 0$  измеренная скорость генерации водорода  $Q_{H_2}$  отражает не только кинетические особенности гидролиза, но и специфику методики наших экспериментов, поскольку в начальный момент идет растворение порошка  $NaBH_4$  и установление циркуляции частиц катализатора в объеме раствора. С учетом сказанного, сравним измеренные значения  $Q_{H_2}$  (97, 350 и 1250 мл мин<sup>-1</sup> г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>) с отношениями соответствующих концентраций. Отношение концентраций равно 4, а отношение скоростей  $\sim 3.6$ . Это дает основание предполагать, что в водных растворах в нулевом приближении  $Q_{H_2}(0) \sim N_{NaBH_4}^0$ .

Граница перехода от начального участка к "плато"  $\xi = 0.2-0.3$  интересна тем, что три раствора в этой точке имеют разные концентрации, т.е. изменение режима генерации водорода обусловлено не общей концентрацией, а некоторой более тонкой характеристикой раствора. Значение  $\xi$  близкое к 0.25 дает основание предполагать, что точка перехода может быть связана с почти полным гидролизом иона  $BH_4^-$ . Схема гидролиза  $NaBH_4$  предполагает последовательность четырех необратимых реакций [18, 19]:



Конечным продуктом гидролиза является раствор  $NaB(OH)_4$ .

Широко распространена гипотеза, что в гомогенном процессе самая медленная первая стадия:  $BH_4^- \xrightarrow{\uparrow H_2} BH_3OH^-$ . Согласно данным [18] скорость третьей стадии примерно в 2 раза больше скорости гидролиза главного иона, а скорости второй и четвертой стадий примерно в 1000 раз больше первой. В большинстве предлагаемых кинетических моделей стадии 2-4 считаются быстрыми, т.е. мгновенными. В таком приближении гомогенный процесс после начального периода установления квазистационарного распределения компонента раствора протекает с самосоглазованным монотонным уменьшением количества четырех ионов, содержащих бор:  $N_{BH_4^-}$ ,  $N_{BH_3OH^-}$ ,  $N_{BH_2(OH)_2^-}$ ,  $N_{BH(OH)_3^-}$ .

Можно предположить, что соотношение скоростей, характерное для гомогенного гидролиза,

изменяется в случае гетерогенных реакций на рассматриваемом катализаторе  $Co/TiO_2$ . Самой медленной гетерогенной стадией может стать, например, третья:  $BH_2(OH)_2^- \xrightarrow{\uparrow H_2} BH(OH)_3^-$ . В таком случае до момента почти полного гидролиза иона  $BH_4^-$  скорость генерации водорода будет понижаться, а затем стабилизируется на значении, определяемом самой медленной стадией.

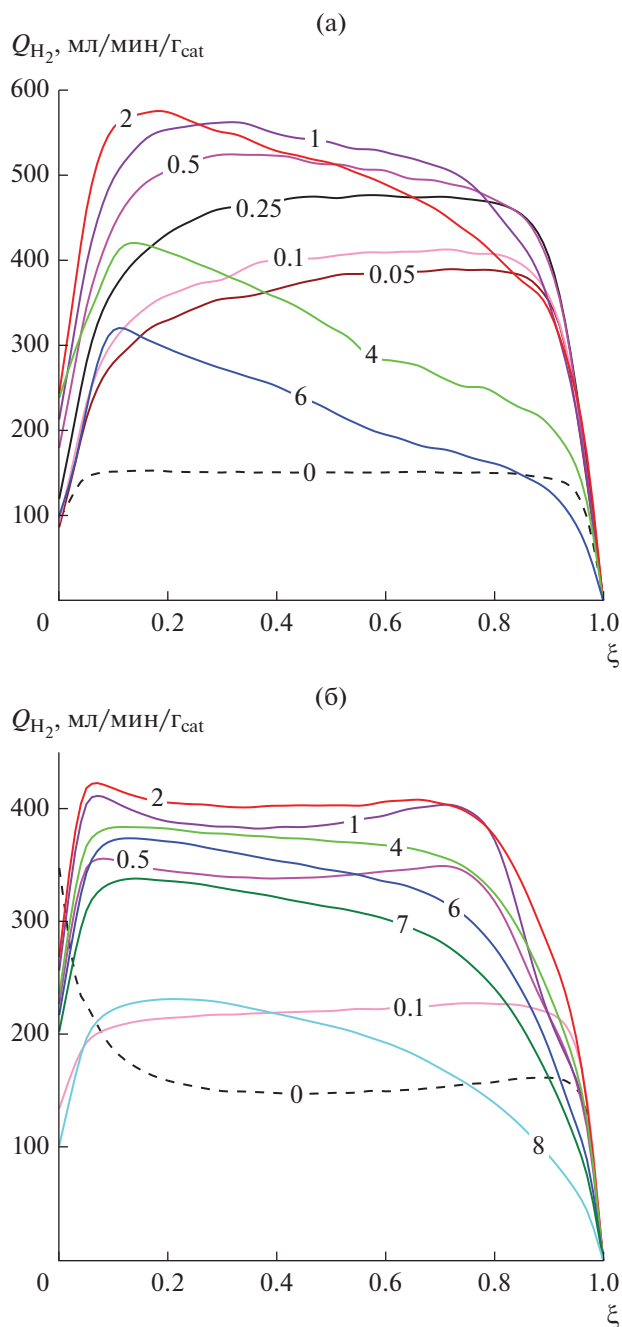
## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

На рис. 2 приведены графики изменения скорости генерации водорода  $Q_{H_2}$  в экспериментах с водно-щелочными растворами в зависимости от степени гидролиза  $\xi$ . Числа на линиях указывают молярную концентрацию  $N_{NaOH}^0$ .

Графики  $Q_{H_2}$  демонстрируют немонотонную зависимость как от  $N_{NaOH}^0$ , так и от  $\xi$ . Максимальные значения  $Q_{H_2}$  наблюдаются при  $N_{NaOH}^0 \approx 1-2$  моля. Анализ кинетических кривых на рис. 2 можно разделить на три подобласти:  $\xi < 0.1$ ,  $0.1 < \xi < 0.8$  и  $\xi > 0.8$ . Поведение кинетических кривых в области начала гидролиза на рис. 2 принципиально отличается от поведения кривых на рис. 1 – рост против падения. Объяснение этому можно искать в особенностях процессов сорбции/десорбции в сильнощелочных растворах, но можно предположить и физическую причину. В рамках такой гипотезы наблюдаемый рост скорости генерации водорода в области  $\xi < 0.1$  в большей мере связан с процессами растворения и формирования начальной циркуляции в растворе. Дело в том, что с увеличением концентрации щелочи растет вязкость раствора, в результате чего замедляются и растворение, и конвекция.

В области  $0.1 < \xi < 0.8$  можно отметить общую тенденцию поведения функций  $Q_{H_2}(\xi)$  для растворов с  $N_{NaOH}^0 > 2$  – уменьшение генерации водорода с ростом  $\xi$ . Для растворов с  $N_{NaOH}^0 < 1$ , наоборот, функции  $Q_{H_2}(\xi)$  или растут, или близки к константе. Поведение функций  $Q_{H_2}(\xi)$  в области  $\xi > 0.8$  мы по-прежнему склонны объяснять переходом гидролиза в диффузионный режим.

Выявленные экспериментально особенности гидролиза водных и водно-щелочных растворов  $NaBH_4$  являются материалом для построения кинетических схем процесса на исследуемом катализаторе.



**Рис. 2.** Скорость генерирования водорода при 30°C в присутствии 0.05 г Со/TiO<sub>2</sub> в водно-щелочных растворах с молярной концентрацией NaBH<sub>4</sub> равной 0.25 (а) и 1.0 моль/кг (б). Цифры на линиях указывают молярную концентрацию NaOH. Пунктиром на графиках изображены кривые с рис. 1 ( $N_{\text{NaOH}} = 0$ ).

### ОБСУЖДЕНИЕ ВОЗМОЖНЫХ СХЕМ КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

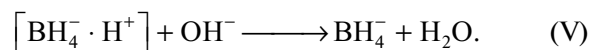
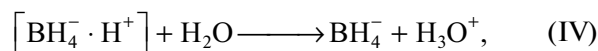
Ускорение каталитического гидролиза на кобальтовых катализаторах при добавлении щелочи — неожиданный факт, поскольку при гомогенном гидролизе добавление щелочи к водному раство-

ру всегда замедляет процесс. Введение NaOH в водный раствор NaBH<sub>4</sub> не изменяет список компонент раствора, но увеличивает количество ионов Na<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>. В водных растворах NaBH<sub>4</sub> концентрация ионов OH<sup>-</sup> устанавливается самосогласованно с химическими процессами гидролиза и изменяется с изменением  $\xi$ . В водно-щелочных растворах в рассматриваемом диапазоне  $N_{\text{NaOH}}^0$  (0.05–8 моль) количество ионов OH<sup>-</sup> практически равно количеству исходных молей NaOH, что влияет на равновесие обратимых реакций в растворе.

Главная гомогенная обратимая реакция в растворах NaBH<sub>4</sub> — это образование и разрушение метастабильного нейтрального комплекса [BH<sub>4</sub><sup>-</sup> · H<sup>+</sup>]. Прямую реакцию можно записать двумя способами:



Аналогично, обратные процессы могут иметь два канала:



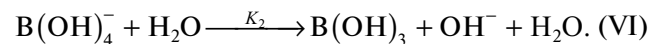
Для сокращения записи далее будем использовать обозначение [Comp]  $\equiv$  [BH<sub>4</sub><sup>-</sup> · H<sup>+</sup>]. При записи равновесия реакций (II)–(V) количество комплексов  $N_{[\text{Comp}]}$  будет пропорционально количеству ионов  $N_{\text{BH}_4^-}$ , а вот функциональная зависимость от количества ионов  $N_{\text{OH}^-}$  определяется соотношением скоростей реакций (II)–(V). Можно выделить три варианта:

– в случае преобладания реакций (III), (IV) зависимости  $N_{[\text{Comp}]}$  от  $N_{\text{OH}^-}$  нет;

– в случае преобладания реакций (II), (IV) или (III), (V)  $N_{[\text{Comp}]} \sim N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{OH}^-}$ ;

– в случае преобладания реакций (II), (V)  $N_{[\text{Comp}]} \sim (N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{OH}^-})^2$ .

При гидролизе водных растворов NaBH<sub>4</sub> количество ионов  $N_{\text{OH}^-}$  устанавливается самосогласованно с количеством комплексов [Comp] и молекул борной кислоты, которая образуется в результате реакции диссоциации:



В начале гидролиза при  $\xi \approx 0$  борной кислоты нет, и количество ионов  $N_{\text{OH}^-}$  приблизительно

равно количеству комплекса  $N_{[Comp]}$ . Соответственно, получаем три асимптотики:  $N_{OH^-} \approx N_{[Comp]} \sim N_{NaBH_4}^0$ ,  $N_{OH^-} \approx N_{[Comp]} \sim \sqrt{N_{NaBH_4}^0}$  и  $N_{OH^-} \approx N_{[Comp]} \sim \sqrt[3]{N_{NaBH_4}^0}$ . В экспериментах, которые демонстрирует рис. 1, скорость генерации водорода при  $\xi \approx 0$  возрастала в 3.6 раз при увеличении  $N_{NaBH_4}^0$  в 4 раза. Такой факт порождает гипотезу, что для расчета  $N_{[Comp]}$  надо использовать уравнения (III)–(V), причем процесс (IV) интенсивнее процесса (V). С другой стороны, специфика использованной методики экспериментов, обсуждавшаяся выше, может сильно сказываться на значениях  $Q_{H_2}(0)$ , т.е. “маскировать” реальную асимптотику. Дополнительную информацию о поведении  $N_{[Comp]}$  при гидролизе водных растворов можно попытаться получить, разработав методику измерения pH этих растворов во время гидролиза.

В водно-щелочных растворах  $N_{OH^-} \approx N_{NaOH}^0$ , и это означает уменьшение  $N_{[Comp]}$  с ростом  $N_{NaOH}^0$ , исключая случай преобладания реакций (III), (IV), когда  $N_{[Comp]}$  не зависит от  $N_{NaOH}^0$ . Если количество комплексов в растворе уменьшается, то снижается их роль в процессах сорбции/десорбции.

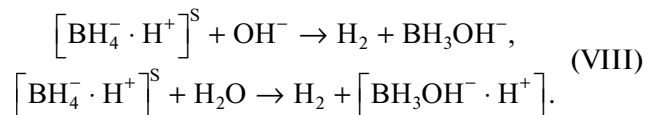
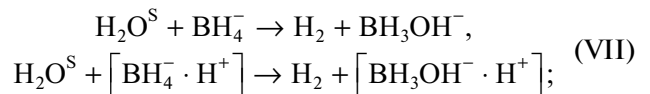
Гетерогенные реакции протекают на адсорбированных катализатором нейтральных частицах раствора. Частицы различных сортов могут конкурировать друг с другом за адсорбционные центры. Увеличение начальной концентрации  $N_{NaBH_4}^0$  и/или  $N_{NaOH}^0$  ведет к изменению концентраций компонент раствора, и соответственно, изменению долей адсорбированных частиц разного сорта. В водно-щелочных растворах  $NaBH_4$  нейтральные частицы – это молекулы воды и борной кислоты, а также комплекс  $[Comp]$ . В ходе гидролиза с ростом  $\xi$  уменьшается количество комплексов  $N_{[Comp]}$  и увеличивается количество борной кислоты  $N_{B(OH)_3}$ . Количество молекул воды тоже немного снижается. Хотя в растворе  $N_{[Comp]} \ll N_{BH_4^-} \ll N_{H_2O}^0$ , в адсорбированном состоянии комплекс  $[Comp]^S$  может быть достаточно устойчивым и активным, чтобы воздействовать на гидролиз.

Для необратимых гетерогенных реакций можно предложить несколько вариантов реакций на адсорбированных молекулах воды  $H_2O^S$  и комплексах  $[Comp]^S$ , но нет вариантов реакций с уча-

стием молекул  $B(OH)_3^S$ , которые могут влиять на гидролиз пассивным образом – занимая адсорбционные центры катализатора. Для описания процессов сорбции/десорбции введем обозначения:  $\epsilon_{empt}$  – доля свободной поверхности,  $\epsilon_{H_2O}$  – доля поверхности, занятой молекулами  $H_2O^S$ ,  $\epsilon_{B(OH)_3}$  – доля поверхности, занятой молекулами  $B(OH)_3^S$ ,  $\epsilon_{[Comp]}$  – доля поверхности, занятой комплексом  $[Comp]^S$ .

$$\epsilon_{H_2O} + \epsilon_{[Comp]} + \epsilon_{B(OH)_3} + \epsilon_{empt} = 1. \quad (1)$$

В случае, когда самая медленная реакция в цепочке (I) первая, достаточно рассматривать только гетерогенные процессы, связанные с ионом  $BH_4^-$  (остальные три реакции – быстрые). Необратимые реакции на  $H_2O^S$  и  $[Comp]^S$  можно записать в следующем виде:

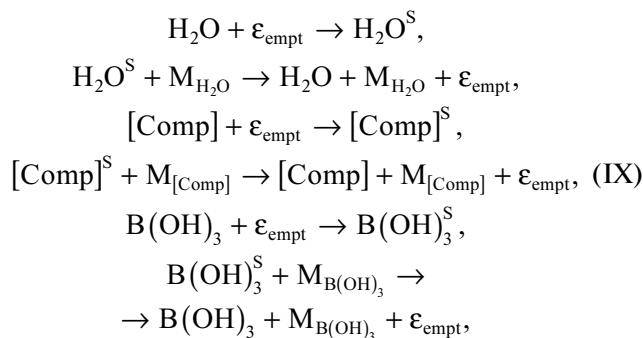


В такой модели и ионы  $BH_4^-$ , и комплексы  $[Comp]$  существуют все время гидролиза, асимптотически стремясь к нулю в его конце. Скорость реакций (VII) пропорциональна количеству  $\epsilon_{H_2O}$  и потоку ионов  $BH_4^-$  или комплексов  $[Comp]$  из раствора на катализатор. До тех пор, пока поток скорости гетерогенной реакции  $R_{H_2O}$  будет меньше диффузионного потока иницирующих реакцию частиц ( $BH_4^-$  или  $[Comp]$ ), реакция будет проходить в кинетическом режиме  $Q_{H_2} \sim \epsilon_{H_2O} R_{H_2O}$ . Если же соотношение скоростей обратное, то процесс с самого начала будет идти в диффузионном режиме, тогда  $Q_{H_2} \sim \epsilon_{H_2O} R_{H_2O} N_{BH_4^-}$ . В любом случае завершение гидролиза по реакции (VII) будет протекать в диффузионном режиме. Скорость гетерогенной реакции  $R_{H_2O}$  является функцией только температуры, и в изотермическом процессе это константа. Сорбционная характеристика  $\epsilon_{H_2O}$  кроме температуры зависит и от соотношения сорбирующихся компонент раствора, т.е. и от начального состава раствора, и от степени гидролиза. Отметим также, что зависимости от температуры у  $R_{H_2O}$  и  $\epsilon_{H_2O}$  противоположные – с повышением температуры скорость растет, а адсорбция падает, т.е. влияние характеристики  $\epsilon_{H_2O}$  будет выражаться в уменьшении энергии актива-

ции, определяемой по скорости выделения водорода.

В случае реакций (VIII) количество ионов  $\text{OH}^-$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  слабо изменяется в ходе гидролиза и не стремится к нулю, в то время как  $\epsilon_{[\text{Comp}]}$  падает, стремясь к нулю по мере роста степени гидролиза. Это значит, что генерация водорода по этому каналу, скорее всего, будет протекать в кинетическом режиме  $Q_{\text{H}_2} \sim \epsilon_{[\text{Comp}]} R_{[\text{Comp}]}$ , но со скоростью, постоянно снижающейся пропорционально уменьшению  $\epsilon_{[\text{Comp}]}$ , что будет выглядеть как реакция первого порядка.

Если же предположить, что в некотором интервале степеней гидролиза скорость третьей реакции в цепочке (I) меньше первой, то кинетическая схема усложняется, и необходимо моделировать эволюцию и иона  $\text{BH}_4^-$ , и иона  $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$ . Ионы  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  и  $\text{BH}(\text{OH})_3^-$  по-прежнему можно считать короткоживущими. Наиболее вероятным каналом гидролиза для иона  $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$  является (VII), т.е. на адсорбированных молекулах воды. Количество неизвестных кинетических констант увеличивается, и, соответственно, растет трудность настройки модели такого сорта. В любом случае, для моделирования каталитического гидролиза необходимо описывать процессы сорбции/десорбции, которые запишем в виде:



где  $\text{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{M}_{[\text{Comp}]}$ ,  $\text{M}_{\text{V}(\text{OH})_3}$  – частицы инициирующие десорбцию адсорбированных частиц  $\text{H}_2\text{O}^{\text{S}}$ ,  $[\text{Comp}]^{\text{S}}$ ,  $\text{V}(\text{OH})_3^{\text{S}}$  соответственно.

Десорбция происходит в результате столкновения адсорбированных частиц с частицами раствора, причем вероятность десорбции будет зависеть от сорта частиц. Основные частицы – это молекулы воды. Роль ионов, содержащих бор, как инициаторов десорбции будем считать незначительной. В электролитах в результате гидратации ионов молекулы воды делятся на “свободные”  $\text{H}_2\text{O}^{\text{F}}$  и ассоциированные с ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ , для которых примем обозначение  $\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}$ . Такое деление молекул воды является способом учета спе-

цифики электролитов высокой концентрации без помощи модели “активностей”. Подобный подход применялся нами в [20] для расчета pH растворов метабората натрия. Количество молекул  $\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}$  зависит от количества ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Для упрощения модели можно использовать единое гидратационное число  $k$ :

$$\begin{aligned} N_{\text{H}_2\text{O}} &= N_{\text{H}_2\text{O}^{\text{F}}} + N_{\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}} \\ N_{\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}} &= \text{Min}[N_{\text{H}_2\text{O}}, k(N_{\text{Na}^+} + N_{\text{OH}^-})] \equiv \quad (2) \\ &\equiv \text{Min}[N_{\text{H}_2\text{O}}, k(N_{\text{NaBH}_4}^0 + 2N_{\text{NaOH}}^0)], \end{aligned}$$

где  $\text{Min}$  – функция, выбирающая минимальное значение из двух величин, указанных в квадратных скобках.

В (IX) для частиц инициаторов десорбции использованы обозначения  $\text{M}_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\text{M}_{[\text{Comp}]}$  и  $\text{M}_{\text{V}(\text{OH})_3}$ , которые могут являться индивидуальными комбинациями  $\text{H}_2\text{O}^{\text{F}}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}$ . Простейший вариант – это для всех  $\text{M}_i$  принять единое выражение:

$$N_{\text{M}_i} = N_{\text{H}_2\text{O}^{\text{F}}} + \beta N_{\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}} = N_{\text{H}_2\text{O}} + (\beta - 1) N_{\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}}, \quad (3)$$

где коэффициент  $\beta$  – отношение скоростей десорбции для молекул  $\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}$  и  $\text{H}_2\text{O}^{\text{F}}$ . При  $\beta > 1$  эффективность инициации десорбции у молекул  $\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}$  выше, чем у  $\text{H}_2\text{O}^{\text{F}}$ , и в этом случае  $N_{\text{M}_i} > 0$  для любых вариантов водно-щелочных растворов и гидратационных чисел  $k$ . При  $\beta < 1$  в зависимости от значений параметров  $k$  и  $\beta$  может наступить ситуация, когда  $N_{\text{M}_i} = 0$ . Для ситуаций с такими значениями параметров  $k$  и  $\beta$  модель десорбции требует уточнения. В рассматриваемом случае водно-щелочных растворов ожидаются значения  $\beta > 1$ .

Уравнения сорбционных процессов (1) и (IX) представляют общий случай, описывающий все возможные комбинации интенсивностей этих процессов. В то же время существуют два предельных варианта, которые сокращают число неизвестных констант. Самый простой вариант – это ситуация относительно малого заполнения поверхности катализатора активными частицами:

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} + \epsilon_{[\text{Comp}]} + \epsilon_{\text{V}(\text{OH})_3} \ll \epsilon_{\text{empt}} \Rightarrow \epsilon_{\text{empt}} \approx 1. \quad (4)$$

В таком случае частицы не конкурируют между собой. Обратный случай – это максимальная конкуренция, когда свободных сайтов почти нет:

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} + \epsilon_{[\text{Comp}]} + \epsilon_{\text{V}(\text{OH})_3} \gg \epsilon_{\text{empt}} \Rightarrow \epsilon_{\text{empt}} \approx 0. \quad (5)$$

Приведенные выше принципы построения модели каталитического гидролиза отражают наш подход к этой проблеме.

Гетерогенные реакции протекают на поверхности катализатора, а точнее, на адсорбирован-

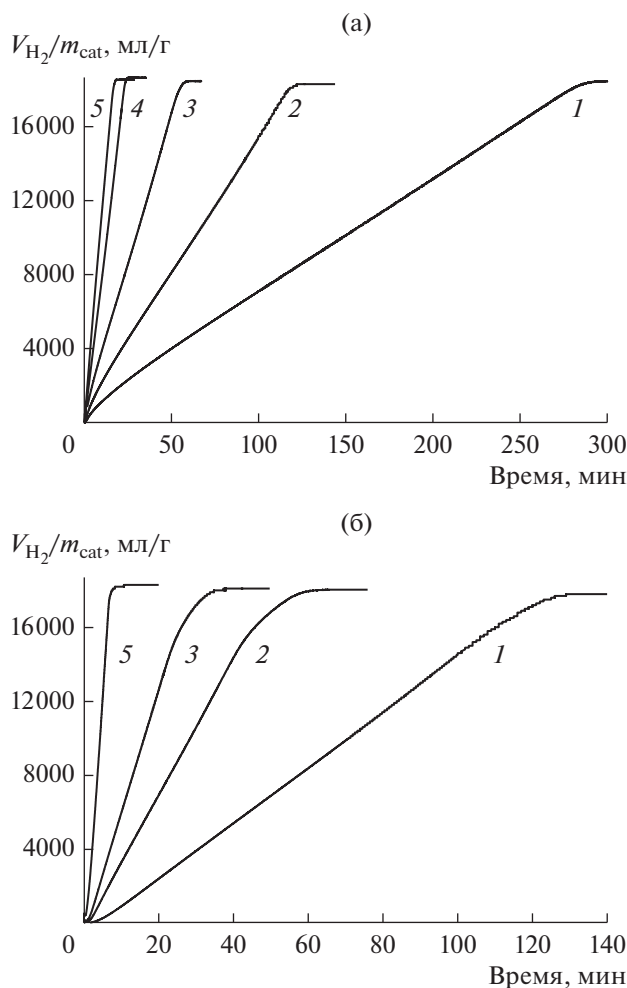


Рис. 3. Зависимость объема генерируемого водорода от времени водного (а) и водно-щелочного раствора (б) при температурах 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 60°C (5). Молярные концентрации  $NaBH_4$  и  $NaOH$  – 1.0 моль/кг, 0.05 г  $Co/TiO_2$ .

ных из раствора частицах определенного сорта. На активных центрах катализатора могут сорбироваться разные частицы, т.е. существует конкуренция между частицами – инициаторами реакций и “инертными”. Общепринятой практикой обобщения данных серии изотермических экспериментов является определение энергии активации ( $E_a$ ) для модели Аррениуса скорости химической реакции  $R = A \exp(-E_a/R_g/T)$ , где  $R_g$  – универсальная газовая постоянная. В гомогенных процессах параметр  $E_a$  характеризует энергетический барьер реакции. В случае каталитических гетерогенных реакций формальное определение энергии активации по выходу продукта не учитывает тот факт, что скорость выхода продукта  $R$  есть произведение поверхности, занятой “активными” частицами ( $\epsilon_a$ ), на собственно вероятность химиче-

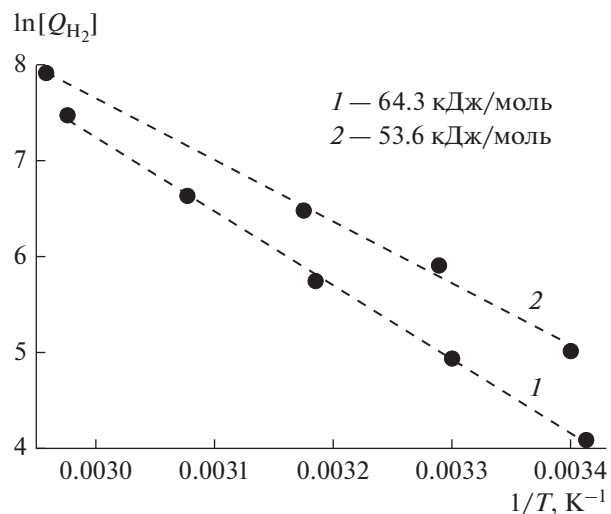


Рис. 4. Графики зависимости логарифма скорости генерирования водорода от обратной температуры водного (1) и водно-щелочного раствора (2) в присутствии  $Co/TiO_2$ .

ской реакции, т.е.  $R = \epsilon \exp(-E_a/R_g/T)$ . И если скорость гетерогенной реакции зависит только от температуры, то  $\epsilon$  является функцией не только температуры, но и состава раствора (концентраций компонент).

При традиционной обработке кинетических данных с целью определения энергии активации принимается, что  $R$  – это функция только температуры. Понятно, что такая энергия активации скрытым образом зависит от сорбционных свойств поверхности и концентрации раствора.

Это означает, что при использовании брутто-подхода, т.е. без разделения характеристик сорбции и реакции, энергия активации будет разной для разных концентраций  $N_{NaBH_4}^0$  и  $N_{NaOH}^0$ .

Для демонстрации этого факта были проведены эксперименты в интервале температур 293–333 К в водном и водно-щелочном растворе  $NaBH_4$  с молярной концентрацией 1.0 моль/кг. Молярная концентрация щелочи – 1.0 моль/кг. Энергию активации определяли с помощью линейных аппроксимаций кинетических кривых на участке  $\xi = 0.1–0.9$  (рис. 3). Рассчитанные скорости генерирования водорода использовали для получения аппроксимации коэффициентов Аррениуса (рис. 4). Значения энергии активации для водного и водно-щелочного растворов составили 64.3 и 53.6 кДж/моль соответственно. Как и ожидалось, имеет место зависимость энергии активации от состава раствора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные зависимости скорости генерирования водорода от добавляемой щелочи демонстрируют немонотонный характер, как от концентрации щелочи, так и от степени разложения  $\text{NaBH}_4$ . Максимальные значения скорости генерирования водорода наблюдаются при  $N_{\text{NaOH}}^0 \approx 1-2$  моля, что согласуется с существующими оценками этой величины для ряда катализаторов на основе кобальта [10, 21].

Представлена схема сорбционных и кинетических процессов для описания каталитического гидролиза концентрированных водно-щелочных растворов  $\text{NaBH}_4$ .

Найденные значения энергии активации, определяемые по скорости выделения водорода, являются брутто-характеристиками, поскольку не различают скорость гетерогенной реакции и сорбционные свойства поверхности катализатора. Степень заполнения поверхности катализатора активными частицами зависит не только от температуры, но и от состава раствора. В результате, в брутто-аппроксимации Аррениуса оба коэффициента оказываются функциями концентрации раствора. Определение энергии активации собственно гетерогенной реакции невозможно без учета процессов сорбции.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Q., Hern Kim H.* // Fuel Processing Technology. 2012. V. 100. P. 43.
2. *Chou C.C., Hsieh C.H., Chen B.H.* // Energy. 2015. V. 90. № 2. P. 1973.

3. *Metin O., Ozkar S.* // Energy & Fuels. 2009. V. 23. P. 3517.
4. *Ingersoll J.C., Mani N., Thenmozhiyal J.C., Muthaiah A.* // J. Power Sources. 2007. V. 173. № 1. P. 450.
5. *Li Q., Kim H.* // Fuel Proc. Technol. 2012. V. 100. P. 43.
6. *Hansu T.A., Caglar A., Sahin O., Kivrak H.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 239. P. 122031.
7. *Ekinci A., Horoz S., Baytar O., Sahin Ö.* // J. Optoelectron. Biomed. Mater. 2020. V. 12. № 2. P. 25.
8. *Didehban A., Zabihi M., Shahrouzi J.R.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 45. P. 20645.
9. *Xu J., Du X., Wei Q., Huang Y.* // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 6683.
10. *Wang L., Li Z., Zhang Y., Zhang T., Xie G.* // J. Alloys Compds. 2017. V. 702. P. 649.
11. *Shang Y., Chen R., Jiang G.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 22. P. 6719.
12. *Huang Y.-H., Su C.-C., Wang S.-C., Lu M.-C.* // Energy. 2012. V. 46. P. 242.
13. *Demirci U.B., Garin F.* // J. Alloys Compds. 2008. V. 463. P. 107.
14. *Zhang Q., Wu Y., Sun X., Ortega J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 1120.
15. *Shen X., Wang Q., Wu Q., Guo S., Zhang Z., Sun Z., Liu B., Wang Z., Zhao B., Ding W.* // Energy. 2015. V. 90. № 1. P. 464.
16. *Xie L., Wang K., Du G., Asiri A.M., Sun X.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 2. P. 30639.
17. *Шабуня С.И., Минкина В.Г., Калинин В.И., Санкир Н.Д., Алтаф С.Т.* // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 3. С. 305.
18. *Мочалов К.Н., Хаин В.С.* // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 4. С. 541.
19. *Kreevoy M.M., Hutchins J.E.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 6371.
20. *Шабуня С.И., Минкина В.Г., Мартыненко В.В., Калинин В.И.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2019. № 6. С. 1183.
21. *Wei Y., Wang R., Meng L., Wang Y., Li G., Xin S., Zhao X., Zhang K.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 15. P. 9945.

## Features of Hydrolysis of Concentrated Aqueous-Alkaline Solutions of $\text{NaBH}_4$ on $\text{Co/TiO}_2$ Catalyst

S. I. Shabunya<sup>1</sup>, V. G. Minkina<sup>1,\*</sup>, and V. I. Kalinin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, P. Brovka 15. Minsk, 220072 Republic of Belarus

\*e-mail: minkina@dnptitmo.by

The results of kinetic experiments of the hydrolysis of concentrated aqueous and aqueous-alkaline solutions of  $\text{NaBH}_4$  using  $\text{Co/TiO}_2$  catalyst are presented. Experiments in aqueous solutions of  $\text{NaBH}_4$  were carried out with molal concentrations of 0.25, 1 and 4 mol/kg; in aqueous-alkaline solutions with molar concentrations of  $\text{NaBH}_4$  0.25 and 1 mol/kg, molal concentrations of  $\text{NaOH}$  varied in the range of 0.05–8 mol/kg. Activation energies were determined in aqueous – 64.3 kJ/mol and aqueous-alkaline – 53.6 kJ/mol solutions. The features of kinetic curves and possible kinetic schemes are discussed.

**Keywords:** sodium borohydride, catalytic hydrolysis, cobalt, schemes of sorption and kinetic processes