

**МЕХАНИЗМ ИЗБЫТОЧНОГО ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ
ОБРАТИМОГО ГОМОГЕННО-ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА В
РЕАКТОРЕ «HOT-CAT» А. РОССИ**

© 2016

Е.Н. Максимов

e-mail: max.plazma@mail.ru

Россия, г.Новосибирск

Аннотация

В статье рассмотрены аспекты механизма избыточного тепловыделения в совмещенных обратимых гомогенных и гетерогенно-каталитических реакциях на примере работы устройства А. Росси «Hot-Cat».

Ключевые слова: гетерогенный химический катализ, обратимые химические реакции.

Введение

Как следует из отчета комиссии независимых экспертов после тестирования установки А. Росси в Барбенго [1], эксперты дали оценку общего избыточного тепловыделения за 32 суток непрерывной работы теплоизлучающего элемента в размере 5800 МДж тепловой энергии. Дополнительно рассчитав плотность тепловыделения на единицу массы порошка «топлива», эксперты пришли к выводу, что известные им химические процессы сжигания топлива не могут объяснить столь высокой величины тепловыделения. На основе этих данных эксперты сделали вывод, что источником избыточного тепловыделения могут быть только ядерные реакции. Но как бы фантастически не выглядели цифры в отчете Барбенго [1] на первый взгляд, к анализу тепловыделения можно подойти с позиций классической физики для оценки источника выделения тепловой энергии. Для этого достаточно оценить объем тепловыделения через дефект массы «топлива». Как известно, дефект массы сопровождается любое выделение энергии, в том числе тепловой в ходе химической реакции.

$E=mc^2$ для химической реакции принимает вид $Q=mc^2$ или $\Delta m= Q/c^2$

Переведем $Q= 5800$ МДж в эрг. $Q= 5,8 \cdot 10^{16}$ эрг.

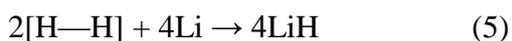
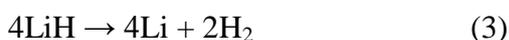
$$\Delta m = 5,8 \cdot 10^{16} / 9 \cdot 10^{20} \approx 6 \cdot 10^{-5} \text{ гр.} \quad (1)$$

Таким образом, дефект массы вещества (1) говорит скорее о химической природе избыточного тепловыделения, чем ядерном. Еще важный момент – эксперты оценивали тепловыделение химической природы только в рамках сжигания природного топлива в ходе необратимого процесса. Но в химии существуют как необратимые экзотермические реакции, идущие с выделением тепла, так и обратимые. Для оценки высокой плотности

энерговыведения в химических реакциях обратимого типа, достаточно привести пример диссоциации молекулярного водорода в атомарный водород и обратная рекомбинация атомарного водорода в молекулярный. Энерговыведение при рекомбинации атомарного водорода в молекулярный водород имеет высокую величину на единицу массы водорода, и скорее относится к области, занимающей промежуточное положение в химической и ядерной природе энергии.

Химический состав «топлива» в реакторе «Hot-Cat» и химические реакции.

Состав топлива, опубликованный в патенте А.Росси [2] включает в себя алюмогидрид лития, как источник водорода, металлический литий и никель, в качестве катализатора реакции. Также указано возможное использование палладия и платины в качестве катализатора. Учитывая термодинамические характеристики работы реактора ($T = 900^0 - 1300^0$ С), возможные химические реакции, проходящие при заданных температурах в устройстве:

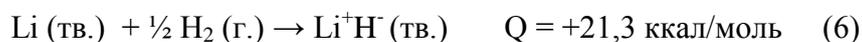


Анализируя происходящие реакции в «топливе» тепловыделяющего устройства Андреа Росси, легко убедиться, что причиной избыточного тепловыделения являются реакции (3 – 5), соответствующие гетерогенному катализу синтеза гидрида лития из молекулярного водорода и атомарного лития на поверхности никеля, как катализатора этой реакции. Соответственно, причину избыточного тепловыделения достаточно легко описать в рамках химического гетерогенного катализа. Механизм избыточного тепловыделения в обратимой каталитической реакции гидрида лития с никелем, включает в себя три стадии:

- *разложение гидрида лития на атомарный водород и атомарный литий, с рекомбинацией атомарного водорода в молекулярный водород.*
- *активированная молекулярная адсорбция водорода на поверхности никеля.*
- *реакция атомарного лития с адсорбированным молекулярным водородом на никеле, с образованием исходной молекулы гидрида лития.*

Разложение гидрида лития

В кристаллическом состоянии гидрид лития имеет ионную структуру, но связь в молекулах ковалентна, хотя и имеет очень большую ионную составляющую. Гидрид лития достаточно легко образуется из металлического лития и газообразного водорода в ходе экзотермической реакции:



В данной реакции (6) теплота относится к процессу, в котором исходные вещества и продукт реакции приведены к нормальным условиям.

При температуре 850°C гидрид лития диссоциирует, выделяя газообразный водород с парциальным давлением 1 атм. [3] Газообразный гидрид лития уже не является ионной молекулой, хотя дипольный момент и велик. Диссоциация в парах происходит с образованием нейтральных атомов, при этом распад газообразной молекулы гидрида лития через возбужденное состояние приводит к распаду на возбужденный атом лития и нормальный атом водорода, который затем рекомбинирует в молекулярный водород с выделением тепла ($1/2 \text{H}_2$, $Q = +52$ ккал/моль), рекомбинации способствуют заданные термодинамические условия. Но энергия, затраченная на разрыв химической связи в молекуле гидрида лития (в газообразном гидриде лития $Q = -56$ ккал/моль) больше, чем выделившееся энергия при рекомбинации атомарного водорода, потому реакция эндотермическая и требует затраты энергии 4 ккал/моль.

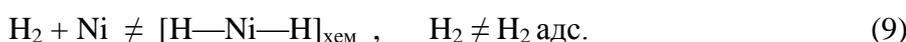


Таким образом, при температуре выше $850^{\circ}\text{C} - 890^{\circ}\text{C}$, гидрид лития в парах распадается на активированный атом лития (температура препятствует образованию молекулы Li_2) [4], и атомарный водород, который при данных температурах неустойчив, потому рекомбинирует в молекулярный водород. Хотя реакция и эндотермическая, но равновесие данной гомогенной реакции при заданных термодинамических условиях смещено в сторону распада гидрида лития (7), так как концентрация продукта распада (атомарного водорода) ниже, чем концентрация исходного гидрида лития за счет рекомбинации атомарного водорода.

Активированная молекулярная адсорбция водорода на поверхности никеля.

Активированная молекулярная адсорбция, это вид химической адсорбции газов на поверхности катализатора, которая определяется валентными, атомными, химическими и др. силами, которые зависят от химической природы катализатора и состояния его поверхности. Данная химическая адсорбция характеризуется значительной энергией активации (десятки ккал/моль) и оказывается во многих случаях того же порядка, что и энергии активации свободного радикала с молекулой. Активированная молекулярная адсорбция приводит к деформации адсорбированных молекул и тем самым повышает их реакционную способность при этом энергия диссоциации адсорбированных молекул ниже, чем энергия диссоциации молекул находящихся в объеме [5].

Образующийся молекулярный водород в реакции термического разложения гидрида лития, приходит в соприкосновение с поверхностью катализатора:



$$Q (1/2 \text{H}_2 \text{ мол.}) = 52 \text{ ккал/моль} > Q (1/2 \text{H}_2 \text{ адс.}) = 25 \text{ ккал/моль} \quad (10)$$

Заданные термодинамические условия благоприятны для прохождения активированной молекулярной адсорбции водорода на поверхности никеля (8). Так как процесс атомарной

хемосорбции, более экзотермический, то рост температуры реакции подавляет этот процесс, физическая же адсорбция при высоких температурах отсутствует (9). Энергия, которая выделяется в ходе реакции активированной адсорбции водорода на никеле, зависит от формы катализатора, площади его поверхности, каталитической активности и т.д. Величина энергии, которая выделяется в этом процессе, колеблется от 15 до 30 ккал/моль (примем среднее значение в 25 ккал/моль) и поглощается адсорбированной молекулой водорода, деформирует ее, снижая тем самым энергию диссоциации на величину поглощенной энергии (10) [6]

Реакция газообразного атома лития с адсорбированной молекулой водорода на поверхности никеля

Возбужденная молекула водорода (на энергию активации адсорбции), на поверхности никеля вступает в реакцию с активным атомом лития с образованием исходной молекулы гидрида лития (11):



Реакция возбужденной молекулы водорода и активного атома лития, более энергетически выгодна, чем реакция активного атома лития с невозбужденной молекулой водорода (12).

Условия избыточного тепловыделения в обратимых гомогенно-гетерогенных каталитических реакциях «разложения – образования» гидрида лития.

Цикл превращения: газообразный гидрид лития → молекулярный водород и активный атом лития → возбужденный молекулярный водород на никеле → соединение активного атома лития с возбужденной молекулой водорода на поверхности никеля → газообразный гидрид лития.

Избыточное тепловыделение в реакции, при полном совершении цикла:

$$\Delta Q_{\text{тепл.}} = Q(\text{Li} + \text{H}) - Q(\text{LiH}) = 25 \text{ ккал/моль} - 4 \text{ ккал/моль} = +21 \text{ ккал/моль} \quad (13)$$

Циклический процесс в этой реакции является в своей сути автотермичным (13).

Для получения избыточного тепловыделения необходимо в систему подводить энергию (либо использовать часть выделяемой в ходе реакции энергии), для того чтобы поддерживать нижний предел температурного режима реакции в 850⁰ С.

Однако, необходимо помнить, что данное описание механизма сделано в рамках формальной оценки тепловыделения в системе, основываясь только на внутренней энергии химической связи в исходных веществах и продуктах реакции. Реальный же процесс не статический, а динамический. И всякая динамическая система стремится к положению динамического равновесия, согласно принципу Ле Шателье. Избыточное тепловыделение динамическая функция, поэтому при достижении динамического равновесия внутри цикла взаимопревращения гидрида, избыточное тепловыделение прекратится. Чтобы этого не произошло, необходимо смещать динамическое равновесие

параметрами процесса – созданием градиента давления, либо температуры. Избыточное тепловыделение так же невозможно, если отбор тепла от системы будет превышать 21 ккал/моль (в нашем примере), либо не будет охлаждения системы (отбор тепла). При отсутствии охлаждения, произойдет повышение температуры и спекание материала катализатора, после чего процесс гетерогенного катализа прекратится, и реакция перейдет в обычную гомогенную фазу разложения/синтеза гидрида лития и избыточное тепловыделение также прекратится.

Необходимо отметить важный момент данной реакции для создания энергетического цикла. Понятие КПД теряет свой физический смысл в этом процессе, тем не менее, при отборе тепла от системы необходимо учитывать соотношение: $COP = 25_{\text{ккал}}/4_{\text{ккал}} \approx 6$

Данное соотношение подведенной энергии и выделенной системой при оптимальной внешней нагрузке по отбору тепла является «идеальным» по балансу. При большем отборе энергии на внешнюю нагрузку COP станет уменьшаться (процесс «перегружен» по отбору тепла), при меньшем отборе на внешнюю нагрузку, формально COP станет расти (процесс «недогружен» по отбору тепла), т.е. система начнет сама себя «разгонять», как всякий экзотермический процесс, может привести к аварийной ситуации со спеканием порошка катализатора.

Любопытно сравнить характеристики возможного повышения COP в подборе катализатора, более активного для данной реакции (табл. 1).

Табл. 1

катализатор	$E_{\text{акт.}}$ [H] ккал/моль	$Q_{\text{разл. LiH}}$ ккал/моль	COP
Ni никель	15 – 30*	4,0	4 - 7
Pd палладий	30*	4,0	7
Pt платина	40 – 45*	4,0	10 - 11

Сравнительные характеристики ожидаемого COP от величины энергии активации молекулярного водорода на катализаторе. *- в зависимости от формы катализатора и его активности.

Все вышеприведенные числовые значения даны для одного акта реакции. Если же учитывать кинетику процесса и высокие скорости химической реакций разложения-синтеза гидрида лития при столь высокой температуре процесса, то реальные количественные соотношения гидрида лития и выделившегося тепла в ходе реакции, соответствуют практическим показателям работы устройства А.Росси.

Принципы избыточного тепловыделения и роль катализатора в этом процессе.

Новизна каталитических металл-гидридных технологий в совмещении каталитической реакции и некаталитической, в обратимом процессе. Химическое взаимодействие между исходными веществами с образованием продуктов в ходе каталитической реакции на поверхности катализатора, ведет к уменьшению затрат внутренней энергии на разрыв химических связей в исходных веществах (экзотермический процесс). И обратный процесс химического распада продукта реакции на исходные вещества, в котором энергия, затраченная на разрыв химической связи

продукта реакции, определяется величиной некаталитической реакции (эндотермический процесс). Оба процесса динамичны и взаимосвязаны.

Принцип избыточного тепловыделения в обратимых каталитических металл-гидридных реакциях можно сформулировать следующим образом:

Избыточное тепловыделение в совмещенной обратимой металл-гидридной каталитической реакции возможно только в случае превышения тепловыделения в реакции исходных веществ и образующихся продуктов в каталитической гетерогенной реакции, над тепловыделением в реакции разложения продукта на исходные вещества, проходящей в гомогенной некаталитической реакции, и при смещении динамического равновесия между этими реакциями.

Сформулированный принцип не противоречит основным законам термодинамики. Прежде всего, закону сохранения энергии. Согласно формуле $E=mc^2$, любая химическая реакция идущая с выделением тепла, теряет массу исходных веществ, равный потере энергии на тепловое излучение. Если процесс рассматривать в формальных величинах, как отмечалось уже выше. Если же рассматривать реальный процесс прохождения реакций, то истинная причина избыточного тепловыделения находится в химической природе катализатора, который является неотъемлемым участником каталитической реакции. Работа катализатора, совершаемая в системе прохождения химической реакции требует затраты энергии катализатором на совершение этой работы. Откуда и где катализатор черпает энергию, однозначной теории, описывающий весь процесс, на сегодня в химии катализа нет. Тем не менее, экспериментальные данные, накопившиеся в ходе работ по исследованию гетерогенного катализа, показывают то, что каталитические реакции на поверхности катализатора идут с выделением тепла, определяемой активированной адсорбцией или хемосорбцией веществ, вступающих в реакцию на его поверхности. При этом катализатор является «расходным элементом» в реальном участии в процессе химической реакции, отличного от формального теоретического описания роли катализатора. Не секрет, что у катализатора имеется срок активности. Катализатор имеет конечный цикл, пусть и достаточно большой по величине, после которого каталитическая активность падает, вплоть до прекращения каталитических свойств. По достижении «ресурса жизни», катализатор регенерируют. Это является косвенным подтверждением того факта, что в реальном процессе катализатор является расходным веществом. Роль катализатора, как известно, сводится к уменьшению энергии активации химической реакции между исходными веществами и продуктами реакции, как если бы реакция между ними происходила в некаталитической реакции. Это формальное описание роли катализатора в рамках химической термодинамики. Таким образом, каталитическая реакция имеет меньший расход подведенной энергии на прохождение реакции, чем в некаталитическом виде. В рамках термокинетики роль катализатора описывается в увеличении скорости прохождения реакции между исходными веществами и полученными продуктами реакции. Катализатор не смещает равновесия в каталитической реакции, в которой он участвует, но может создать маршрут образования продуктов

реакции энергетически более выгодный, как если бы реакция проходила в отсутствии катализатора.

Сформулированный принцип избыточного тепловыделения не противоречит основному закону химической термодинамики (закон Гесса), который гласит:

Тепловой эффект химической реакции проводимой в изобарно-изотермических, либо изохорно-изотермических условиях, зависит от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.

Так как взаимно обратимые реакции проходят в неравных термодинамических условиях, одна – в гомогенной среде, другая в гетерогенной среде. Это определяет разность в величине теплоты, выделяемой в рассматриваемых реакциях.

Рекомендации исследователям, которые создают репликации «hot-cat».

- следует обратить особое внимание на подготовку катализатора, согласно методическим указаниям в химической литературе по приготовлению порошка катализатора. Желательно изготавливать свежий порошок, т.к. активность катализатора падает со временем.
- желательно промотировать порошок никеля, если используется никель, следами четыреххлористой платины на стадии приготовления. Промотирование повышает активность никеля в несколько раз.
- создать градиент температуры и/или давления в реакторе. К примеру, внешнее охлаждение корпуса реактора повышает COP системы. Но при этом необходимо учитывать нижний предел реакции в 900°C . Возможно периодичное нелинейное охлаждение некоторых участков корпуса.
- заменить состав катализатора (никель) более активным. К примеру, платиновой чернью. Либо подобрать другие катализаторы, имеющие сродство к водороду – к примеру, соединения вольфрама.
- возможно, заменить состав реакционной смеси алюмогидрид лития и металлический литий на гидрид кальция. Термодинамические условия при этом сохраняются ($T > 890^{\circ}\text{C}$).

Литература

1. G. Levi, E. Foschi, B. Høistad, R. Pettersson, L. Tegnér, H. Essén. Observation of abundant heat production from a reactor device and of isotopic changes in the fuel.
<http://www.sifferkoll.se/sifferkoll/wpcontent/uploads/2014/10/LuganoReportSubmit.pdf>.
2. Patent US 9115915. Fluid Heater.
<http://animpossibleinvention.files.wordpress.com/2015/08/us9115913b1.pdf>
3. С.А. Щукарев, Лекции по общему курсу химии, - Л: ЛГУ, 1964, стр.120-122

4. Г.М. Панченков В.П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. – М, «Химия», 1985г., стр. 421

5. - » -» - там же, стр.423

6. - » -» - там же, стр.422

*MECHANISM TO EXCESS HEAT EXAMPLES OF REVERSIBLE
HOMOGENEOUS-HETEROGENEOUS CATALYSIS REACTOR «HOT-CAT»
A.ROSSI*

© 2016

E.N. Maksimov

The article discusses aspects of the mechanism of excess heat in the combined reversible homogeneous and heterogeneous catalytic reactions on the example of operation of the device A. Rossi «Hot-Cat».

Keywords: heterogeneous chemical catalysis, reversible chemical reaction.