

UDC: 544.54

n-HEKSANIN nano-ZrO₂ SƏTHİNDƏ RADİASİON-KATALİTİK ÇEVRİLMƏSİNDƏN YARANAN QAZ MƏHSULLARININ KİNETİKASI VƏ MEXANİZMİ

**H.M. Mahmudov, T.Y. Süleymanov, S.M. Əliyev,
S.A. Hüseynova, K.V. Əzizova, B.M. Məmmədova**

AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu
hokman@mail.ru

Xülasə: Radiasiyanın təsiri altında otaq temperaturunda n-heksanın nano-ZrO₂ katalizator səthində çevrilməsi, qaz fazada yaranan məhsulların kinetik asılılıqları tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, $\Delta D=0\div 14$ kQy udulan doza intervalında qaz fazada yaranan molekulyar hidrogenin çıxımı xətti olaraq artır, radiasiya-kimyəvi çıxım $G(H_2)=9$ molekul/100eV-a bərabər olur ki, bu da homofazada yaranan çıxımdan 1.8 dəfə böyükdür.

Açar sözlər: radioliz, nanokataliz, radiasiya-kimyəvi çıxım, səth effektləri

1. Giriş

Ənənəvi enerji mənbəyi kimi istifadə olunan karbohidrogen ehtiyatlarının getdikcə azalması, onlardan səmərəli istifadə və ya yeni alternativ mənbələrin araşdırılması məsələsini aktuallaşdırır. Neft-qaz emalı sənayesindən əlavə məhsul kimi yaranan yüngül və tez alışan maye fraksiyadan daha səmərəli istifadə etmək, onların qaynama temperaturunu yüksəltmək, yüksək keyfiyyətli yanacaq məhsullarına çevirmək kimya və energetika sənayesi üçün yeni xammal mənbəyi rolunu oynaya bilər.

Neft-qaz emalı sənayesindən yaranan normal quruluşlu heksanın otaq temperaturunda nanokatalizator səthində radiasiyanın təsiri altında qaz məhsullarına çevrilməsi, maye fazada izomerləşdirilməsi və ya daha yüksək molekul kütləli məhsullara çevrilməsi sahəsində son illər geniş miqyasda tədqiqat işləri yerinə yetirilir [1-3].

İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə nano katalizator səthində istənilən molekul quruluşlu karbohidrogenlərdə müxtəlif enerjili kimyəvi rabitələri qırmaq, qeyri-məhdud sayda və çeşiddə sərbəst radikallar yaratmaqla yeni quruluşlu molekullar yaratmaq olar. Klassik metodlardan fərqli olaraq radiasiya texnologiyaların tətbiqi metodu ilə neft məhsullarının molekulyar strukturunu dəyişmək olur və məhsulun keyfiyyət göstəriciləri selektiv dəyişilir.

2. Təcrübi işin məqsədi və metodikası

Radioliz prosesləri otaq temperaturunda tədqiq olunur. $d=20-30$ nm ölçülü $m=0.01$ qram ZrO₂ katalizator 10 ml həcmli ampulalara yerləşdirilir və üzərinə 5 ml heksan əlavə olunduqdan sonra azot temperaturunda dondurulub vakum qurğusunda havadan təmizlənərək bağlanılır. Hazır nümunələr doza gücü $P=0.71$ kQy/saat olan, Co-60 izotop qurğusunda $\tau=0\div 60$ saat intervalında şüalandırılır.

İstifadə olunan nanokatalizator USA Skyspring Nanomaterials Inc. Şirkətinin məhsuludur.

Maye fazada olan nümunələr GC-450, Varian, USA, Column: 15mm x 0.25 mm ID x 0.25 μ m CP-Sil 5CB (100% dimethylpolysiloxane), Carrier gas Nitrogen (constant pressure 15,0 psi), Injector : 300°C, 1177 Split/Splitlessn, Split ON at 0.75min, Split Ratio-20, Autosampler:

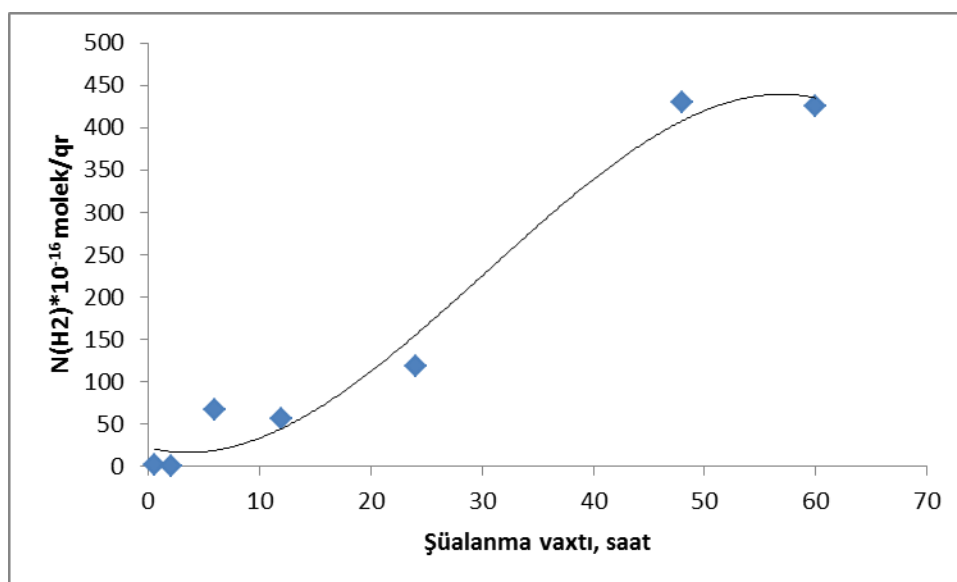
CP-8410 Varian, injection volume – 1 μ L, maye qaz analizatorunda daha ağır karbohidrogenlərin miqdarı və İQ, UV-Visible Spectrophotometr Cary-50 (Varian) cihazında $\lambda=200\div 800$ nm intervalında, yaranan məhsulların udma spektrləri öyrənilmişdir

Radioliz nəticəsində alınan H_2 -in qatılığı “Газаром-3101” xromatoqrafında, qaz fazada olan digər karbohidrogen qazları isə “Svet-101” cihazında analiz edilmişdir. Cihazın H_2 -nə görə həssaslığı $K=8.6*10^{13}$ molekul/(sm^3*mm)-dir.

3. Nəticələr və onların müzakirəsi

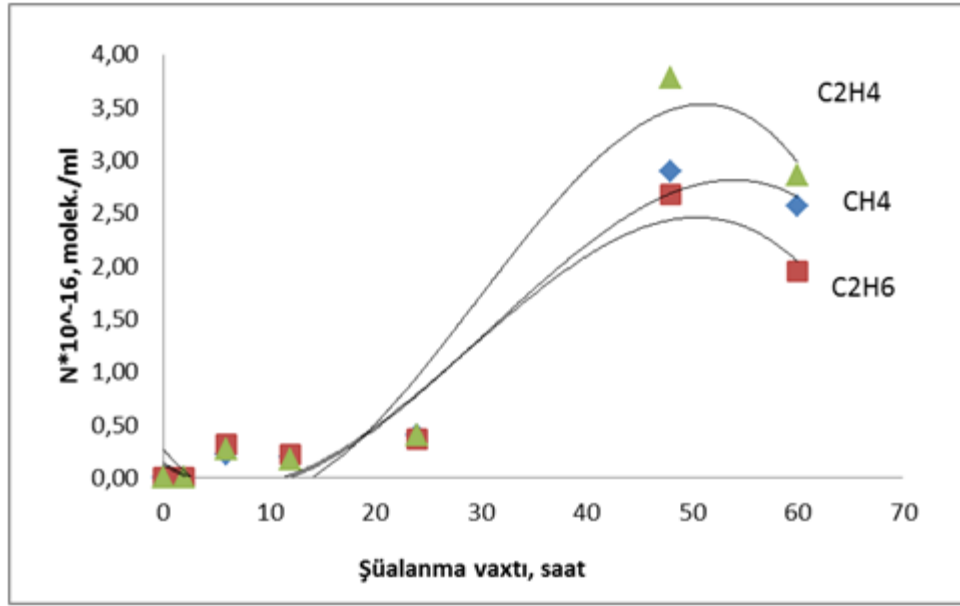
Otaq temperaturunda heksanın nano- ZrO_2 katalizatorunun səthində radiolizindən hidrogen və karbohidrogen qazlarının yaranma kinetikasi tədqiq edilmişdir.

Sistemdə toplanan hidrogen qazının yaranmasının kinetik asılılığı şəkil 1-də göstərilmişdir. Katalizator səthində şüalanmaya məruz qalmış heksan molekulası parçalanaraq hidrogen qazı yaradır ki, kinetik oblastda hidrogenin radiasiya kimyəvi çıxımı $G(H_2)=9$ molekul./100eV olur ki, bu da homofazada $G(H_2)=5.01$ molekul./100eV –da 1.8 dəfə böyükdür.



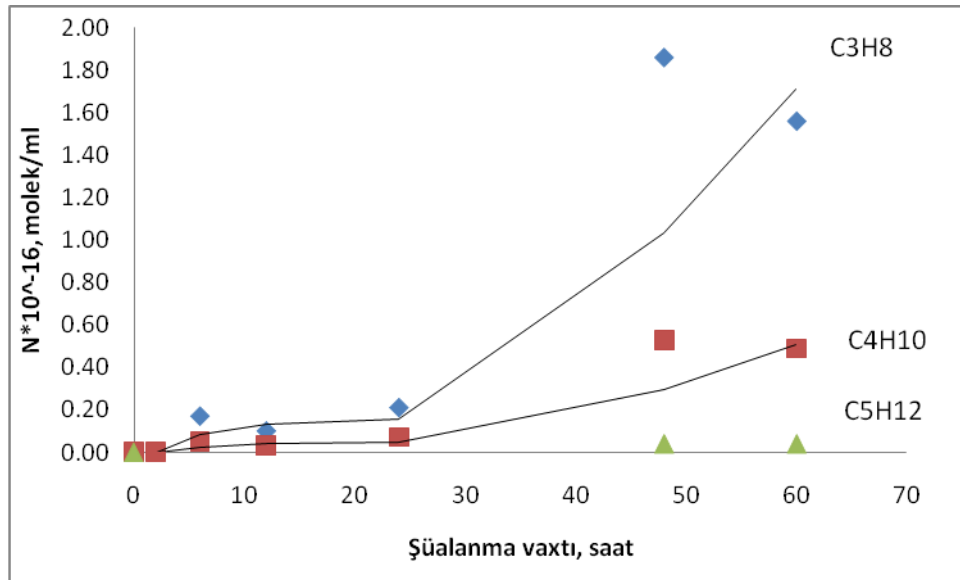
Şək. 1. Heksan və nano ZrO_2 sisteminin radiolizindən yaranan hidrogenin kinetik asılılığı

Alınmış qrafikdən göründüyü kimi qaz fazada yaranan hidrogen qazının miqdarı udulan dozadan $f_{N(H_2)}=kD$ xətti asılıdır. Kinetik asılılıqdan göründüyü kimi $50 \leq \Delta\tau$ saat müddətini xətti, $\Delta\tau \geq 50$ saat oblastı isə doyma halına uyğun gəlir. Radiolizdən yaranan H radikallar trek daxili ($H + H \rightarrow H_2$) və trek xarici əlavə olaraq (1), (2) və (3) tip reaksiyalarda da iştirak edir ki, nəticədə yaranan qaz qarışığında doymamış karbohidrogenlərin miqdarı azalır və yüksək molekul kütləyə malik karbohidrogenlərin miqdarı artır.



Şək. 2. Heksan və nano ZrO₂ sisteminin radiolizindən yaranan metan, etan və etilenin kinetik asılılığı (20 nm nano ZrO₂+5 ml heksan, T=24°C, P=0.71kQy/saat)

Kinetik asılılıqdan görüldüyü kimi yüngül karbohidrogenlərin (CH₄, C₂H₄ və C₂H₆) yaranması udulan dozadan asılı olaraq artır. $\Delta\tau \geq 50$ saat intervalından sonra yüngül karbohidrogenlərin doyma əyriləri görünür ki, bu da sistemdə yaranan məhsulun yenidən radiasiyanın təsiri altında parçalanmasıdır.

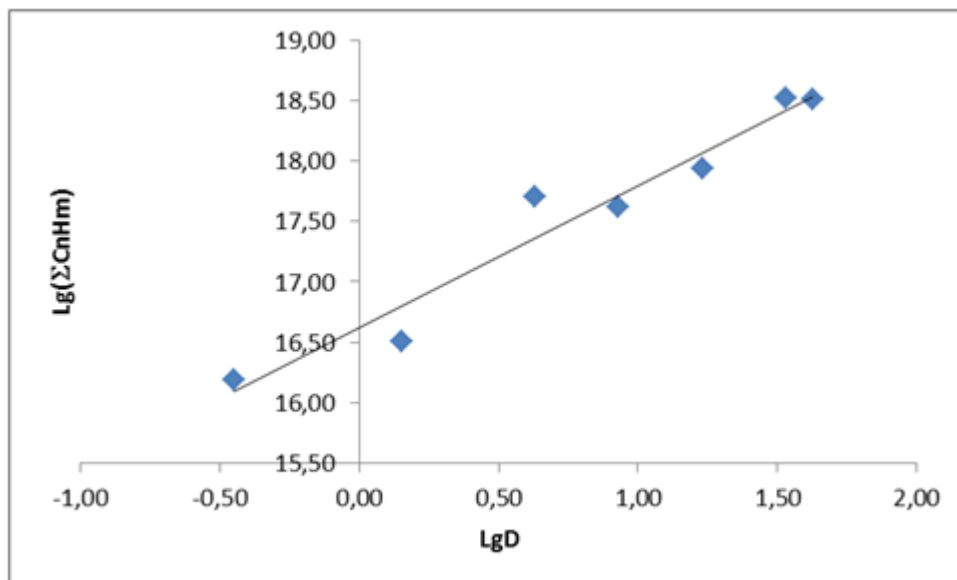


Şək. 3. Heksan və nano ZrO₂ sisteminin radiolizindən yaranan propan, butan və pentanın kinetik asılılığı (20 nm nano ZrO₂+5 ml heksan, T=24°C, P=0.71 kQy/saat).

Şəkil 3-dən görüldüyü kimi nisbətən ağır karbohidrogenlərin (ΣC_3 , ΣC_4 və ΣC_5) yaranması daha çox uzunmüddətli şüalanmanın təsirindən yaranır ki, bu da daha böyük

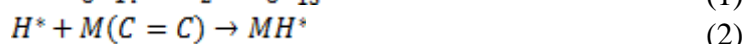
molekullu birləşmələrin parçalanması və yeni fraqmentlərin yaranması prosesi kimi başa düşülür.

Şəkil 4-də Loqarifmik koordinat sistemində heksanın nano ZrO₂ katalizatoru səthində radiolizindən yaranan karbohidrogen qazlarının udulan dozadan asılılığı verilmişdir.

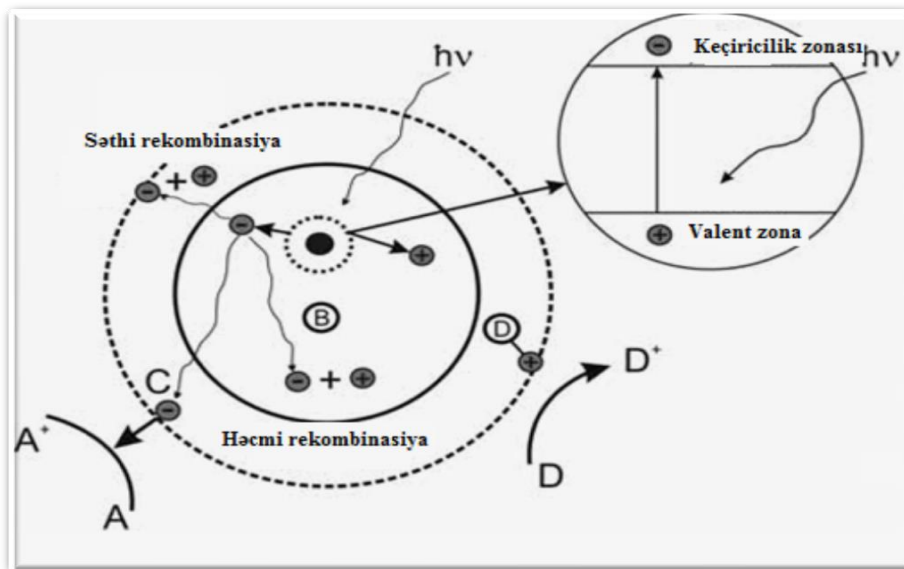


Şək. 4. Loqarifmik koordinatında heksan və nano ZrO₂ sisteminin radiolizindən yaranan cəmi karbohidrogen qazlarının udulan dozadan asılılığı

Şəkil 4-dən görüldüyü kimi $Lg N(H_2) = LgK + LqD$ asılılığı göstərir ki, udulan dozanın kiçik qiymətlərində yaranan qaz məhsullarının çıxımının loqarifmik qiyməti xəttidir. Udulan dozanın bu intervaldakı qiymətlərində karbohidrogen qazları ilə birlikdə hidrogenin (1), doymamış karbohidrogenlərin (2) və daha ağır molekul kütləli birləşmələrin (3) yaranma prosesləri baş verir.



Təmiz heksanın nano-ZrO₂ katalizator səthində otaq temperaturunda radiasiyanın təsiri altında çevrilməsindən qaz və maye fazada yaranan məhsulların kinetik asılılıqlarının tədqiqi nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, 10÷14 kQy udulan doza intervalında qaz fazada yaranan molekulyar hidrogenin çıxımı götürülən katalizator miqdarından asılı olaraq $G=9$ molekul./100eV-a qədər artır. Təmiz heksana nisbətən çıxımın dəfələrlə artması udulan enerjinin katalizator səthindən sistemə ötürülməsi ilə izah olunur (şəkil 5).



Şək. 5. Enerjinin katalizator səthindən heterosistemə ötürülmə sxemi

n-ZrO₂+heksan sisteminin otaq temperaturunda radiolizindən maye fazada yaranan daha ağır kütləli molekulların miqdarı udulan dozadan və katalizator səthindən asılı olaraq dəyişir. Bu intervalda hidrogenin miqdarının artması əsasən böyük kütləli izomerlərin parçalanmasının əsas göstəricisidir. Nano ZrO₂+heksan sisteminin otaq temperaturunda hidrogenin miqdarının artması əsas kütlənin termiki çevrilməsini, o cümlədən izomerləşməsi prosesini sürətləndirir :

Tədqiqatlara əsasən demək olar ki, nano ZrO₂+heksan sistemində otaq temperaturunda şüalanmaya məruz qalmış böyük molekül kütləli karbohidrogenlərin parçalanmasından əlavə olaraq hidrogenin radiasiya kimyəvi çıxımı artır.

Sisteminə nanokatalizator daxil etdikdə udulan şüalar əsasən katalizator tərəfindən udulur nəticədə sistemə oksid katalizatorun qadağan olunmuş zonasının enerjisi tərtibində əlavə enerji ötürülür. İonlaşdırıcı şüaların təsirindən aliminium oksid kristallarında da bir və ya iki valentli elektron (F⁺ və F) və dəşik mərkəzləri (V, V⁺, V⁻²) yaranır [3-6]. Makro ölçülü katalizatorlarda həcmdə yaranan elektronlar səthə miqrasiya etdikcə səthdə yaranmış deşiklər tərəfində tutularaq rekombinasiya olunurlar (reaksiya 4 və 5).



Katalizatorların ölçüləri kiçildikcə Nano ölçülərdə həcmdə yaranan defektlər səthə asan miqrasiya edir və katalizator səthində əlavə defektlər yaranır ki, nəticədə sistemə enerjinin ötürülməsi və çevrilmə prosesləri sürətlənir. Səthdə yaranan elektronlar mühitə miqrasiya edərək əlavə olaraq (6)-ci reaksiyanın baş verməsini sürətləndirir. Radiasion katalitik reaksiyalarda səth defektləri, adsorbsiya və parçalanma proseslərinin baş verməsində əsas rolu oynayır və nəticədə son məhsulun çıxımını artırır.

Radiasiya defektlərində yaranan izafi elektron qatılığı səthdən adsorbantlara doğru miqrasiya edərək nəticədə adsorbantın molekul daxili kimyəvi əlaqələrini zəiflədir, parçalanma-yaranma proseslərini sürətləndirir.

4. Nəticə:

Radiasiyanın təsiri altında otaq temperaturunda n-heksanın nano-ZrO₂ katalizator səthində çevrilməsi, qaz fazada yaranan məhsulların kinetik asılılıqları tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, 10÷14 kQy udulan doza intervalında qaz fazada yaranan molekulyar hidrogenin çıxımı xətti olaraq G=9 molekul/100eV-a qədər artır. Təmiz heksana nisbətən hidrogenin çıxımının (G=5 molekul/100eV) dəfələrlə artması udulan enerjinin katalizator səthindən sistemə ötürülməsi ilə izah olunur.

Ədəbiyyat

1. Н.А.Закарина, Л.Д.Волкова, А.М.Аутанов, Н.А.Корнаухова. Изомеризация n-гексана на никельсодержащих цеолитных катализаторах. Нефтехимия, №3, 2005
2. Rodriguez, J.A. and Fernandez-Garcia, M. (eds) (2007) Synthesis, Properties and Applications of Oxides Nanomaterials, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA
3. Nampi, P.P., Moothetty, P., Wunderlich, W., Berry, F.J., Mortimer, M., Creamer, N.J., and Warriar, K.G. (2010) Highsurface- area alumina-silica nanocatalysts prepared by a hybrid sol-gel route using a boehmite precursor. J. Am. Ceram. Soc., 93 (12), 4047–4052.
4. H.M. Mahmudov, M.K. Ismayilova, N.A. Jafarova*, K.V. Azizova., Role of synergism effect of mixed metal oxides on molecular hydrogen formation from photocatalytic water splitting. ISSN 1562-6016. БАHT. 2017. №4(110) p.28-31.
5. Mahmudov H.M., Kuliyeva U.A., Kerimov V.K., Kurbanov M.A. Water radiolysis on the surface of Al₂O₃ nano-catalyst// European Journal of Analytical and Applied Chemistry, 2015, pp. 58-62.
6. H.M.Mahmudov, M.K.Ismayilova, N.N.Gadzhieva, S.Z.Melikova. Study of impact of Al₂ O₃ nanoparticles on aqueous solution of carboxymethyl cellulose (CMC). J. European Science Review, № 9-10. 2015. pp. 30-32.

KINETICS AND MECHANISM OF FORMATION OF GASEOUS PRODUCTS OBTAINED BY RADIATION-CATALYTIC CONVERSION OF n-HEXANE ON THE SURFACE OF NANO-ZrO₂

H.M. Mahmudov, T.Y. Suleymanov, S.M. Aliyev,
S.A. Huseynova, K.V. Azizova, B.M. Mammadova

Institute of Radiation Problems of ANAS
hokman@mail.ru

Abstract: The kinetic regularities of the formation of gaseous products obtained by the conversion of n-hexane on the surface of nano-ZrO₂ at room temperature under the influence of radiation were studied. It was found that in the range of absorption doses, $\Delta D = 0-14$ kGy, the yield of molecular hydrogen in the gas phase increases linearly, and the radiation-chemical yield is $G(H_2) = 9$ molecules / 100 eV, which is 1.8 times more than the yield in the homophase.

Keywords: radiolysis, catalysis, radiation-chemical yield, surface effects

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ РАДИАЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ
н-ГЕКСАНА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНО-ZrO₂**

**О.М. Махмудов, Т.Я. Сулейманов, С.М. Алиев,
С.А. Гусейнова, К.В. Азизова, Б.М. Маммадова**

Институт Радиационных Проблем НАНА
hokman@mail.ru

Резюме: Изучены кинетические закономерности образования газообразных продуктов, полученных превращением н-гексана на поверхности нано-ZrO₂ при комнатной температуре под воздействием радиации. Выявлено, что в интервале доз поглощения $\Delta D=0-14$ кГр выход молекулярного водорода в газовой фазе линейно увеличивается, а радиационно-химический выход равен $G(H_2)=9$ молекул/100эВ, что больше выхода в гомофазе в 1.8 раз.

Ключевые слова: радиолиз, катализ, радиационно-химический выход, поверхностные эффекты