

KİMYA CHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.36719/2707-1146/39/41-46>

Teymur Ağayev

Elm və Təhsil Nazirliyi Radiasiya Problemləri İnstitutu

kimya elmlər doktoru

agayevteymur@rambler.ru

Səbinə Zeynalova

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

magistrant

zeynalovasebine533@gmail.com

Sevinc Məlikova

Elm və Təhsil Nazirliyi Radiasiya Problemləri İnstitutu

fizika üzrə fəlsəfə doktoru

sevinc.m@rambler.ru

NANO- Al_2O_3 + CH_4 SİSTEMİNDƏ RADİASIYA-KATALİTİK ÜSULLA HİDROGENİN ALINMASI

Xülasə

Təqdim olunan işdə nano- Al_2O_3 + CH_4 sistemində radiasiya-katalitik üsulla molekulyar hidrogenin alınmasının kinetika və mexanizmi tədqiq olunub. Müəyyən olunmuşdur ki, nano- Al_2O_3 + CH_4 sistemində metanın radiasiya-katalitik parçalanması zamanı aralıq aktiv zərrəciklərin çevrilməsi zəncirvari rejimdə baş verir.

Açar sözlər: *qamma radiasiya, radiasiya-katalitik proses, metan, nano- Al_2O_3 , molekulyar hidrogen*

Teymur Aghayev

Ministry of Science and Education Institute of Radiation Problems

Doctor of Science in chemistry

agayevteymur@rambler.ru

Sabina Zeynalova

Azerbaijan State Oil and Industry University

master student

zeynalovasebine533@gmail.com

Sevinj Malikova

Ministry of Science and Education

Institute of Radiation Problems

PhD in physics

sevinc.m@rambler.ru

Production of hydrogen by radiation-catalytic method in nano- Al_2O_3 + CH_4 system

Abstract

The kinetics and mechanism of obtaining molecular hydrogen by radiation-catalytic method in the nano- Al_2O_3 + CH_4 system were studied in the presented work. It was determined that in the nano- Al_2O_3 + CH_4 system, during the radiation-catalytic decomposition of methane, the conversion of intermediate active particles occurs in a chain mode.

Keywords: *gamma radiation, radiation-catalytic process, methane, nano- Al_2O_3 , molecular hydrogen*

Giriş

Sənayenin, texnikanın və nəqliyyatın enerjitutumlu sahələrinin geniş inkişafı ilə əlaqədar enerji problemi müasir dövrün əsas problemlərindən biri hesab edilir. Ənənəvi yolla müxtəlif növ enerjilərin və enerji daşıyıcıların istehsalı kəskin ekoloji problemlərin yaranmasına gətirib çıxarır. Ona görə də son illər qeyri-ənənəvi, ekoloji təmiz enerji mənbələri əsasında effektiv enerji daşıyıcılarının alınmasının elmi əsaslarının hazırlanması aktual problem hesab edilir. İonlaşdırıcı şüaların təsiri altında adsorbsiya və kataliz proseslərinin öyrənilməsi aktiv mərkəzlərin rolunu və katalizatorların aktivasiya mexanizmlərini izah etməyə, eləcə də bərk cisimlərin səthində baş verən mürəkkəb fiziki-kimyəvi prosesləri idarə etməyə imkan verir (Abdullayeva, 2021:6; Agayev, 2018: 44).

Son illər effektiv enerji daşıyıcı olan hidrogenin alınması böyük maraq kəsb edir. "Yaşıl" iqtisadiyyatın inkişafı və neft məhsullarının istehlakının azalması hidrogen enerjisinin aktiv inkişafını şərtləndirir. Bu, yaxın gələcəkdə ekoloji cəhətdən təmiz istehsal və nəqliyyata nail olmağa imkan verəcək.

Hidrogen enerjinin yığılması, saxlanması və nəqli üçün istifadə olunur və bu gün iqlimə antropogen təsiri minimuma endirən aşağı karbonlu və karbonsuz iqtisadiyyatın inkişafı üçün perspektivli enerji daşıyıcısı kimi qəbul edilir. Hidrogenin əsas üstünlükləri enerji daşıyıcısı kimi istifadə edildikdə karbon dioksid emissiyalarının olmamasıdır, çünki hidrogen yanacağının yanması su hasil edir və bu, yenidən qapalı hidrogen istehsal dövrünə daxil olur. Digər bir üstünlük onu müxtəlif mənbələrdən, o cümlədən su, karbohidrogenlər və üzvi materiallardan əldə etmək imkanındır. İstehsal texnologiyasından və karbon dioksid emissiyalarının mövcudluğundan asılı olaraq, hidrogen "yaşıl", "mavi", "qırmızı", "sarı" və "boz"a bölünür. "Yaşıl" hidrogen ən təmiz hesab olunur. Onu əldə etmək üçün suyun hidrolizi üçün zəruri olan günəş, külək və hidrodinamik enerjiden istifadə olunur. Bu gün hidrogen istehsalı üçün dəniz və şirin suyun parçalanması (hidroliz), karbohidrogenlərin pirolizi və üzvi tullantıların parçalanması da daxil olmaqla bir neçə əsas texnologiya mövcuddur. Hidrogen istehsalının dəyəri onun istehsalı, saxlanması və daşınması ilə bağlı enerji xərcləri ilə müəyyən edilir (Filippov, 2021:627; İmran, 2022:76).

Molekulyar hidrogenin alınmasında effektiv katalizatorlardan biri nano- Al_2O_3 hesab edilir. Nano- Al_2O_3 - sferik (və ya sferikə yaxın) nanohissəciklər şəklində, həmçinin oriyentasiyalı və ya istiqamətlənməmiş liflər şəklində alınan alüminium və oksigen birləşməsidir. Nanoalüminium oksidin səthində akseptor mərkəzləri metanın radiasiya-katalitik və radiasiya-termokatalitik parçalanması üçün katalitik aktiv mərkəzlər rolunu oynayır. Tədqiq olunan nanooksidlər arasında nano- Al_2O_3 yüksək katalitik aktivliyi ilə xarakterizə olunur (Agayev, 2022:667; Agayev, 2022:18). Praktiki nöqteyi-nəzərdən yüksək çıxımlı molekulyar hidrogenin alınmasının radiasiya-katalitik proseslərinin aparılması yollarının aşkarlanması böyük maraq kəsb edir. Bu yollar arasında aktualığına görə metanın radiasiya-termiki prosesləri xüsusi yer alır (Agayev, 2019:50).

Təqdim olunan işdə reaksiya mühitində müxtəlif temperaturalarda və təzyiqlərdə nano- Al_2O_3 -ün iştirakı ilə metanın radiasiya-katalitik parçalanmasının kinetikasi tədqiq edilmişdir.

Nümunələrin hazırlanması. Katalizator vakuum-adsorbsiya qurğusunda oksigen mühitində və vakuumda termiki işlənməyə məruz qalmışdır. Nümunələrin üzərinə müxtəlif yağların (çirkləndiricilərin) düşməsinin qarşısının alınması məqsədilə vakuum-adsorbsiya qurğusuna maye azotla soyudulan üç xüsusi oyuq birləşdirilmişdir (Basher, 2019:11564; Lede, 1983:675). Nümunələrin termovakuum işlənilməsi seolit nasosun köməyi ilə müxtəlif vaxtlarda, temperatur və təzyiqdə aparılmışdır. Sonra nümunələr seolit nasosun köməyi ilə otaq temperaturuna qədər soyudulmuşdur. Radiolizə məruz qalmış nümunələrin adsorbsiyası dərəcələnməmiş həcməldə aparılmışdır. Nümunələrin struktur xüsusiyyətləri rentgenstruktur metodu ilə tədqiq olunmuşdur (10, 11).

Metanın hazırlanması. Təcrübələrdə xromatoqrafik təmiz metandan istifadə olunmuşdur. Metanı əvvəlcə CO , CO_2 və digər karbohidrogenlərin aşqarlarından təmizləmişdir. Təmizləmə çoxsaylı dondurma yolu ilə vakuum-adsorbsiya qurğusunda aparılmışdır (Agayev, 2019:44; Garibov, 2011: 333).

Nümunələrin şüalandırılması. Nümunələrin şüalandırılması ^{60}Co izotop mənbəyində aparılmışdır. Müəlliflər tərəfindən heterogen sistemlərdə udulma dozasının nəzəri hesablanması aparılmışdır.

Məhsulların analizinin metodikası. Metanın radiasiya-katalitik parçalanma məhsullarının analizi xromatoqrafik yolla aparılmışdır. Xromatoqrafik analiz “Agilent 7890” xromatoqrafında yerinə yetirilmişdir. Heterogen radioliz zamanı məhsulların müəyyən hissəsi katalizatorun səthində adsorbsiya olunmuş vəziyyətdə ola bilər. Məhsulların çıxımının dəqiq qiymətini müəyyənləşdirmək üçün proqramlaşdırılmış qızdırıcı adsorbsiya qurğusunda katalizatordan məhsulların termodesorbsiyası tədqiq olunmuşdur (Garibov, 1987:71; Garibov, 2003:48). Müəyyən olunmuşdur ki, metanın radiolizi zamanı $T \geq 473\text{K}$ temperaturda əsasən bütün məhsullar desorbsiya olur və məhsullar xüsusi dərəcələnməmiş həcmə yığılır. Sonra bu həcmdən nümunə götürənin köməyiylə qaz xromatoqrafa ötürülür.

Cədvəl 1.
Cihazın həcmi faizlərdə həssaslıq həddi.

<i>Qaz</i>	<i>Həcmi faizlərdə həssaslıq həddi</i>
Hidrogenə görə	$5 \cdot 10^{-4}$
Karbon oksidinə görə	$1 \cdot 10^{-3}$
Metana görə	$1 \cdot 10^{-3}$
Oksigenə görə	$2 \cdot 10^{-2}$
Karbon dioksida görə	$1 \cdot 10^{-2}$

Cədvəl 2.
Ayrılcı kolonkalar, doldurucular və həndəsi ölçülər.

<i>Analiz edilən qaz</i>	<i>qazdaşıyıcı</i>	<i>Kolonkanın daxili diametri, mm</i>	<i>Kolonkanın uzunluğu, m</i>	<i>Sorbent</i>
H_2, CO	hava	3,5	2,5	Molekulyar ələk, CaX
CO_2	arqon	3,5	0,5	Aktivləşdirilmiş kömür AA-3
O_2	arqon	3,5	3,0	Aktivləşdirilmiş kömür AQ-3

Xromatoqrafın aşağıda göstərilən qazlara görə həssaslığı:

$$\begin{aligned}\eta_{\text{H}_2} &= 6,3 \cdot 10^{13} \text{ molekul/mm} \cdot \text{sm}^3 \\ \eta_{\text{CO}} &= 9,0 \cdot 10^{14} \text{ molekul/mm} \cdot \text{sm}^3 \\ \eta_{\text{CH}_4} &= 1,2 \cdot 10^{15} \text{ molekul/mm} \cdot \text{sm}^3\end{aligned}$$

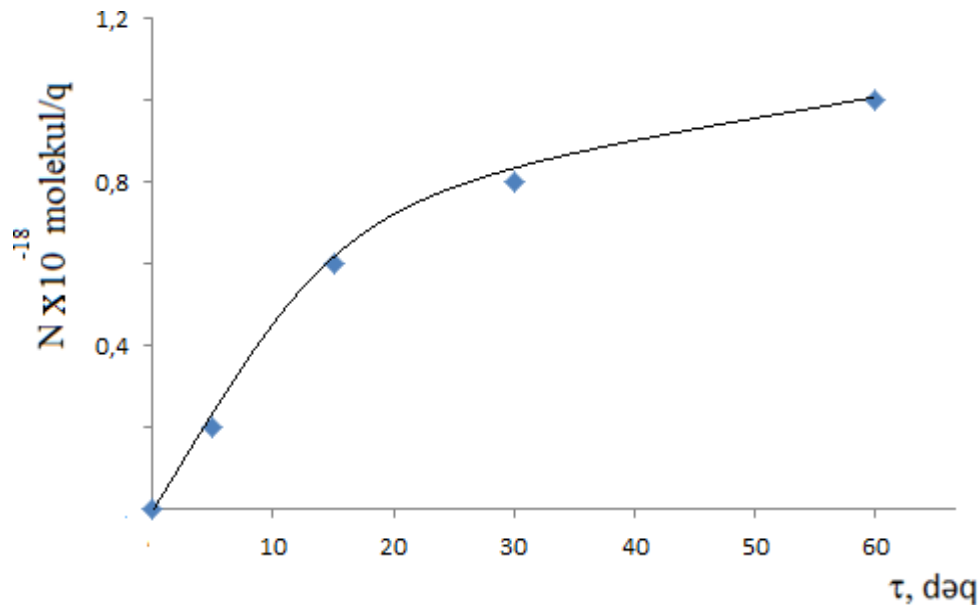
kimidir. Qazların miqdarı aşağıdakı münasibətdən tapılır:

$$C_i = h \cdot \eta_i \cdot V_i$$

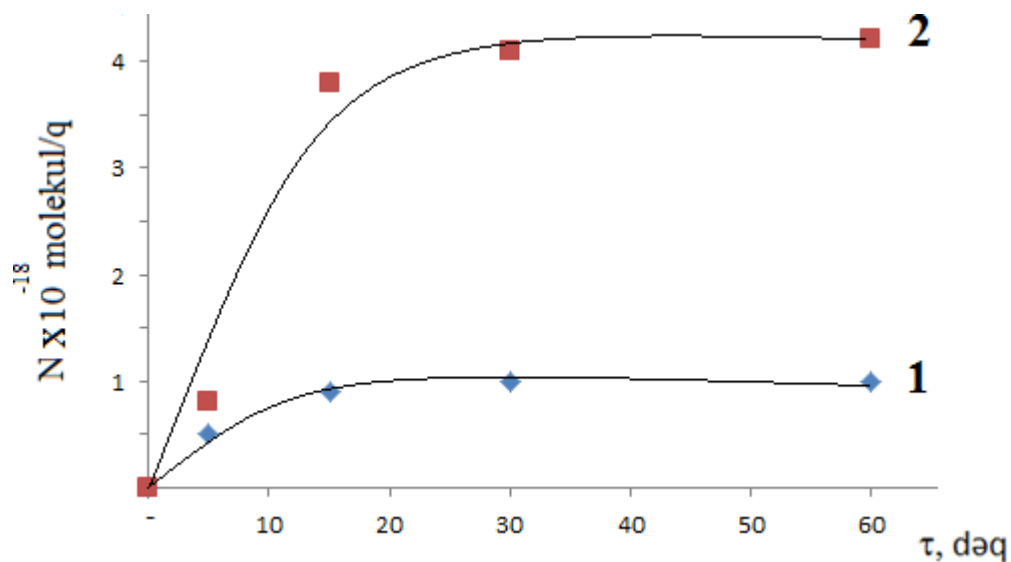
burada C_i – qaz molekullarının sayı, h – xromatoqrafda pikin hündürlüyü, η_i – bu qazlara görə xromatoqrafın həssaslığıdır.

Xromatoqrafik metodla tədqiq olunan temperatur və təzyiq oblastında metanın radiasiya-katalitik parçalanması məhsulları – molekulyar hidrogen (H_2) və C_2 , C_3 karbohidrogenləri müşahidə edilmişdir. Təcrübə şəraitində karbohidrogenlərin müəyyən hissəsi katalizatorun səthinə adsorbsiya edir və ona görə də onların mütləq miqdarının dəqiq təyini əlavə çətinliklərlə bağlıdır. Ona görə də metanın parçalanması prosesində nano- Al_2O_3 -ün radiasiya-katalitik aktivliyi molekulyar hidrogenin çıxımı ilə xarakterizə olunur (Garibov, 2004: 295; Garibov, 2014: 5). Şəkil 1-də tədqiq olunan

temperatur və təzyiqlərdə molekulyar hidrogenin əmələ gəlməsinin kinetik əyrilərinin tipik forması göstərilmişdir:



a



b

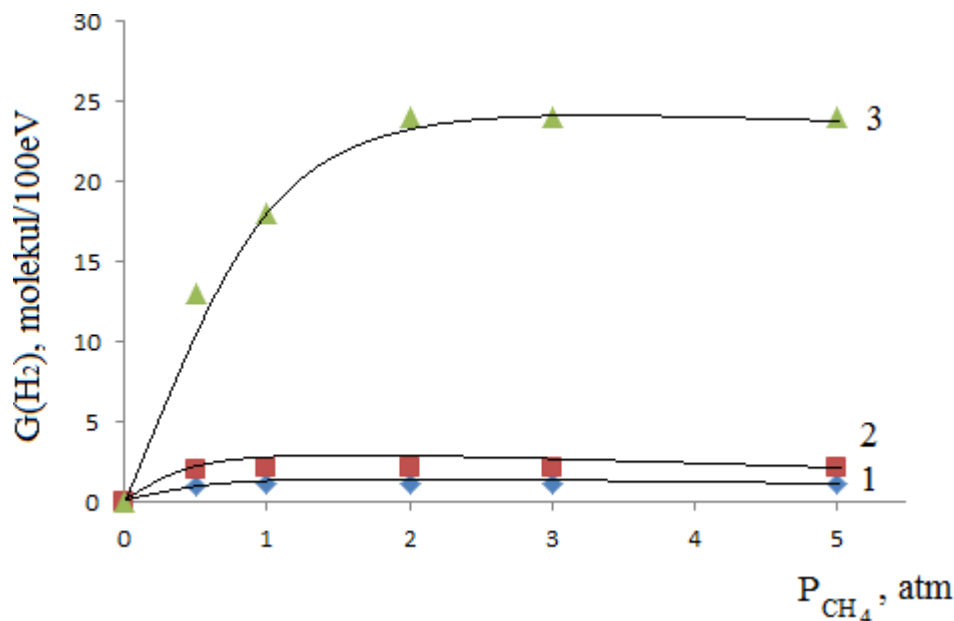
Şəkil 1. Nano-Al₂O₃+CH₄ sistemində metanın radiasiya-termokatalitik parçalanması zamanı molekulyar hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik əyriləri, a – otaq temperaturu, b – termiki (1), radiasiya-termiki (2)

Müəyyən olunmuşdur ki, nano-Al₂O₃ T≥473K temperatur intervalında metanın parçalanması prosesində termokatalitik aktivliyə malikdir. Ona görə də metanın parçalanmasının radiasiya-termokatalitik proseslərində radiasiya prosesinin sürəti hidrogenin əmələgəlməsinin kinetik əyriləri əsasında müəyyən olunmuş radiasiya-termokatalitik və termokatalitik proseslərin sürətləri fərqinə əsasən hesablanır.

Şəkil 2.də molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının reaksiya mühitində metanın təzyiqindən asılılığı göstərilmişdir. Asılılıqlardan görüldüyü kimi, 1 atm-dən böyük qiymətlərdə stasionar oblast müşahidə olunur. Müşahidə olunan asılılıqlar metanın adsorbsiyası nəzərə alınmaqla Lengmür tənliyinə əsasən hesablanır:

$$G(H_2) = \frac{kbP_{CH_4}}{1 + bP_{CH_4}}$$

burada b – adsorbsiya proseslərinin tarazlıq sabiti; k – metanın radiasiya-termokatalitik proseslərində sürət sabitidir.



Şəkil 2. Nano- $Al_2O_3+CH_4$ sistemində metanın radiasiya-katalitik parçalanması zamanı molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının reaksiya mühitində metanın təzyiqindən asılılığı: 300K (1), 473K (2) və 773K(3)

Nano- $Al_2O_3+CH_4$ sistemində struktur xüsusiyyətlərini araşdırmaq məqsədilə həmçinin spektroskopik tədqiqatlar da aparılmışdır. Tədqiqatlar Varian 640FTIR Furiye-İQ-spektrometrində $4000-400\text{ cm}^{-1}$ tezlik diapazonunda aparılmışdır.

Ədəbiyyat

1. Abdullayeva, M. (2021). Nanotechnologies and carbon nanoparticles. World Science, Vol.5 (66), pp.1-7.
2. Agayev, T. (2018). Radiationno-qeteroqennie prosesi i vodorodnaya bezopasnost yadernikh reaktorov. Ekologicheskaya, promishlennaya i energeticheskaya bezopasnost, s.43-45.
3. Agayev, T. (2022). Study of the influence of aluminium content on the radiation-catalytic activity of aluminosilicate in the process of water decomposition. Protection of metals and Physical Chemistry of Surfaces, Vol.58, № 4, pp.667-672.
4. Agayev, T. (2022). Radiationno-khimicheskie prosesi polucheniya energonositeley iz promishlenno-neftezaqryaznennoy vodi. FHN Akademiyasının Elmi əsərləri. № 2, s.18-23.
5. Agayev, T. (2019). Radiation-thermocatalytic processes for hydrogen production from water. Problems Atomic Science and technology, Vol.120, pp.50-54.
6. Filippov, S. (2021). Hydrogen energy: development prospects and materials. Russian Chemical Reviews, 90 (6), pp.627-643.

7. Imran, A. (2022). A comparison of hydrogen production by water splitting on the surface of α -, δ - and γ - Al_2O_3 . Wiley Online Library, 320 p.
8. Basher, A. (2019). Water photo splitting for green hydrogen energy by green nanoparticles. International Journal of Hydrogen Energy, Vol.44, issue 23, pp.11564-11573.
9. Lede, J. (1983). Production of hydrogen by direct thermal decomposition of water. International Journal Hydrogen Energy, Vol.8, pp.675-679.
10. <https://nanografi.com/blog/aluminum-oxide-al2o3-nanoparticlesnanopowder/>
<https://www.us-nano.com/inc/sdetail/208>
12. Agayev, T. (2019). Kinetics of radiation-catalytic and catalytic decomposition of water on a surface of nano-zirconium. Russian Journal of Physical Chemistry A, Vol.93, № 1, pp.44-47.
13. Garibov, A. (2011). Radiation-heterogenic processes of hydrogen accumulation in water-cooled nuclear reactors. Nukleonika, Vol.56 (4), pp.333-349.
14. Garibov, A. (1987). Heterogeneous radiolysis of CO_2 in presence of zeolites. J. Radiat.Phys. Chem., Vol.29. № 1, pp.71-73.
15. Garibov, A. (2003). The hydrogen generation during water-hexane system radiolysis. Journal of Turkish atomic energy authority Eurasia Nuclear bulletin. № 2, pp.48-50.
16. Garibov, A. (2004). Liquid phase radiolysis of the water-n-hexane system. High Energy Chemistry, Vol.38. № 5, pp.295-297.
17. Garibov, A. (2014). Size effects in radiation-catalytic processes of water decomposition and perspectives of use of nanocatalysts in this field. Journal of Radiation Researches, 1(1), pp.5-13.

Göndərilib: 18.06.2023

Qəbul edilib: 04.11.2023