_____ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ____ И КАТАЛИЗ

УДК 541.15:541.18:670.3

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ПРИ РАДИОЛИЗЕ ГЕКСАНА И СМЕСИ С₆H₁₄-H₂O НА ПОВЕРХНОСТИ *n*-ZrO₂

© 2021 г. Т. Н. Агаев^{а,*}, Ш. З. Мусаева^а, Г. Т. Иманова^а

^а Национальная академия наук Азербайджана, Институт радиационных проблем, AZ1143, Баку, Азербайджанская Республика *e-mail: agayevteymur@rambler.ru Поступила в редакцию 11.03.2020 г. После доработки 11.03.2020 г. Принята к публикации 26.04.2020 г.

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиолизе гексана и смеси гексан-вода при различных содержаниях компонентов в присутствии n-ZrO₂ при T = 300 K. Установлено, что n-ZrO₂ обладает радиационно-каталитической активностью в процессах разложения гексана и смеси гексан-вода, в результате чего скорость накопления молекулярного водорода увеличивается. Выявлено, что с увеличением температуры радиационно-химический выход молекулярного водорода $G(H_2)$ резко возрастает.

Ключевые слова: радиолиз, гексан, радиационно-химический выход, молекулярный водород, цирконий диоксид

DOI: 10.31857/S0044453721020023

Радиационно-каталитические процессы получения молекулярного водорода из гексана и смеси гексан-вода представляет большой интерес при выявлении новых путей преобразования и использования ионизирующих излучений для получения универсального энергоносителя молекулярного водорода [1-6]. Полученные результаты исследований. могут быть полезными при уточнении механизмов процесса, протекающих в экспериментальных условиях под действием ионизирующего излучения в гексане и смеси гексан-вода, а также в естественных условиях нефтегазовых месторождений, под действием излучения природных радионуклидов. В последнее время, определенная часть водного бассейна мира, загрязнена тяжелыми углеводородами. С целью повышения производительности процесса и скорости получения энергоносителя из гексана и смеси гексан-вода, использованы катализаторы радиолитических процессов разложения. Поэтому, в связи с этими процессами выявления закономерностей радиационно-каталитических процессов накопления водорода из гексана и смеси гексан-вода в присутствии *n*-ZrO₂, представлен большой интерес в области атомной водородной энергетике и решении экологических проблем [6]. В работе [7] было показано, что *n*-ZrO₂ обладает радиационно-каталитической активностью в процессе радиолитического разложения воды.

Представленная работа посвящена изучению кинетики получения молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении гексана и смеси гексан—вода при различных соотношениях компонентов при T = 300 К. Таким образом, в последнее время радиолиз *н*-гексана изучают довольно подробно [8, 10–14].

Поэтому, радиолиз смесей углеводородов с водой, представляет интерес при выявлении новых путей преобразования и использования ионизирующих излучений для получения универсального энергоносителя — водорода [12]. Результаты этих исследований могут быть полезными при уточнении механизмов процесса, протекающих в экспериментальных условиях под действием ионизирующего излучения в смеси углеводород вода.

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики накопления молекулярного водорода при радиолизе модельной системы *н*-гексан и смеси *н*-гексан—вода на поверхности *n*-ZrO₂ при комнатной температуре под действием гамма-излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована кинетика накопления молекулярного водорода при радиационно-гетероген-



Рис. 1. Кинетика накопления молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе h-C₆H₁₄ и смеси h-C₆H₁₄-H₂O при T = 300 K, D = 0.11 Гр/с: 1 - n-ZrO₂ + + h-C₆H₁₄, 2 - 11.5% H₂O + 88.5% C₆H₁₄, 3 - 50% H₂O + + 50% C₆H₁₄, 4 - 88.5% H₂O + 11.5% C₆H₁₄.

ном радиолизе гексана n-ZrO₂ + h-C₆H₁₄ и смеси $n-ZrO_2 + H-C_6H_{14}-H_2O$, который проведен в статических условиях, в запаянных ампулах, объемом $V_{\text{амп}} = 20 \text{ см}^3$, $m_{\text{кат}} = 5 \times 10^{-2} \text{ г}$, под действием у-излучения. Заполнение ампул компонентами системы проводят их из парового состояния на вакуумно-адсорбционной установке. Запаивание ампул проведены при замораживании компонентов жидким азотом при T = 77 К. При этом экспериментально установлено, что при запаивании ампул с образцами, превращений углеводородов не происходит. Облучение ампулы с образцами проведены на изотопном источнике у-квантов ⁶⁰Со. Дозиметрия источника проводились химическими методами – ферросульфатным, гексановым [4]. Поглощенную дозу в исследуемых системах рассчитывали путем сравнения электронных плотностей в исследуемых и дозиметрических системах [4]. При расчете мощности поглощённой дозы облучения, системы гексан-вода учитывали содержанием каждого компонента.

Значения мощностей поглощенной дозы облучения в воде и гексане, определены на основе их электронных плотностей и дозиметрических систем. При мощности поглощенной дозы облучения в дозиметрических системах значения мощностей доз облучения в отдельных компонентах приведено в работе [2].

Ампулы вскрывали в специальной ячейке, откуда продукты радиолиза поступали в колонку хроматографа. Анализ H₂, CO, O₂ проведен на хроматографе "Agilent-7890". Использовали дистиллированную воду, *н*-гексан, производство "Made in EC", марки "UN11208" с чистотой 99.0%. Чистоту *н*-гексана проверяли хроматографическим методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучена кинетика накопления Н2 при гетерогенном радиолизе $H - C_6 H_{14}$ и смеси $H - C_6 H_{14} - H_2 O$ при T = 300 K. На основе кинетических кривых накопления H_2 , приведенных на рис. 1, определены значения скоростей и радиационно-химических выходов молекулярного водорода. Радиационно-химический выход продуктов рассчитан двумя способами. Для сравнения полученных данных с таковыми для гомогенных систем и определения радиационно-каталитической активности *n*-ZrO₂ рассчитаны радиационно-химические выходы G(H₂) с учетом энергии, поглощенной каждым из компонентов и всей системой. Сравнение значений $G_{aac}(H_2) = 31.5$ молек./100 эВ при гетерогенном радиолизе н-С₆Н₁₄ со значением $G(H_2) = 5.5$ молек./100 эВ при гомогенном радиолизе *н*-C₆H₁₄ в идентичных условиях свидетельствуют о том, что *n*-ZrO₂ обладает радиационно-каталитической активностью в процессе разложения н-С₆Н₁₄.

Энергетическая эффективность преобразования энергии ионизирующего излучения в энергию молекулярного водорода, охарактеризована с помощью G_{общ}(H₂) и поэтому в дальнейшем обсуждении, использованы значения этой величины. На рис. 2 приведена зависимость $G_{\text{обш}}(\text{H}_2)$ от весового содержания *н*-C₆H₁₄ в смеси *н*-C₆H₁₄- H_2O при T = 300-673 К. Как видно увеличение температуры от 300 до T = 673 К по-разному влияет на выход молекулярного водорода при гетерогенном радиолизе различных систем. Эффект температуры растет с увеличением содержания *н*-С₆Н₁₄ в смеси. На основе температурной зависимости радиационно-химического выхода молекулярного водорода определены значения энергий активации для радиационно-каталитического разложения H_2O , *н*- $C_6H_{14} + H_2O$ и *н*- C_6H_{14} , которые равны $E_1 = 43.9$, $E_2 = 4.52$ и $E_3 =$ = 4.24 кДж/моль соответственно.

С целью выявления механизма радиационнокаталитического превращения в системах n-ZrO₂ + + h-C₆H₁₄ и ZrO₂ + h-C₆H₁₄-H₂O изучена кинетика накопления газообразных углеводородов. Значения радиационно-химических выходов углеводородов C₁-C₄, приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, суммарный выход углеводородов C_1-C_4 при гетерогенном радиолизе $h-C_6H_{14}$ и $h-C_6H_{14}-H_2O$ в присутствии ZrO₂ при 473 К составляет соответственно 6.0 и 4.0 молек./100 эВ. Наличие воды вызывает уменьшение выхода углеводородных продуктов при гетерогенном радиолизе $h-C_6H_{14}$. При радиационно-каталитических процессах для переноса энергии от катализатора к веществу, подвергающемуся радиолизу, необходимо наличие сильной

Габлица	 Радиационно-химические выхода 	ы газообразных углеводородов	(молек./100 эВ) при радиационно-
каталити	ческом превращении в системах <i>n</i> -Z	$rO_2 + H - C_6 H_{14}$ и $n - ZrO_2 + H - C_6 H_{14}$	H ₁₄ —H ₂ O при <i>T</i> = 473 K

	молек./100 эВ				5
Система	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	суммарный выход С ₄	$\sum_i G_i$
$n-\mathrm{ZrO}_2 + H-\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{14}-\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	1.3	1.0	1.1	0.58	3.98
n -ZrO ₂ + μ -C ₆ H ₁₄	1.1	1.5	3.0	0.39	5.99

адсорбционной связи с поверхностью. На поверхности *n*-ZrO₂ адсорбционная связь полярной молекулы H₂O с поверхностью сильнее, чем у насыщенных углеводородов [2]. Поэтому, при гетерогенном радиолизе в системе *n*-ZrO₂ + *n*-C₆H₁₄-H₂O, преобладает перенос энергии к молекулам воды. Выход первичных неравновесных носителей зарядов в оксидных диэлектриках определен экспериментально методом ЭПР [9].

Определены энергетические выходы неравновесных носителей (н.н.) зарядов и возбужденных состояний в *n*-ZrO₂, которые равны *G*(н.н.) = 4.5– 4.6 частицы/100 эВ и *G*(*e_x*) = 2.8–3.0 частицы/100 эВ. Как видно, суммарно начальные выходы частиц, которые участвуют в переносе энергии в системе *n*-ZrO₂ + *н*-C₆H₁₄–H₂O, равны $\Sigma G(S^*) = 7-8$ частицы/100 эВ.

Если учесть, что образование промежуточных продуктов гетерогенного радиолиза происходит по процессам, то выход первичных продуктов (п.п.) радиолиза будет составлять G(п.п.) = 1/2G(н.н.3).

При гетерогенном радиолизе чистой воды обратные рекомбинационные процессы первичных продуктов радиолиза $H + OH \rightarrow H_2O$ преоблада-



Рис. 2. Зависимости радиационно-химического выхода молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении системы h-C₆H₁₄-H₂O в присутствии h-ZrO₂ от содержания гексана в смеси при различных температурах, D = 0.12 Гр/с; T = 300 (I), 473 (2), 673 K (3).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 2 2021

ют процессами образования H_2 по $H + H \rightarrow H_2$. Поэтому, выход водорода при T = 673 К составляет $G(H_2) = 1.9-2.1$ молекул/100 эВ. При полной трансформации промежуточных атомов водорода, образовавшихся при радиационном-каталитическом разложении H_2 O и $H-C_6H_{14}$, в молекулы H_2 , выход водорода достигает $G(H_2) = 4.2-4.6$ молекул/100 эВ.

Наблюдаемые выходы молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении смеси h-C₆H₁₄-H₂O при большом содержании C₆H₁₄ превышают эти значения. Это свидетельствует о том, что в углеводородсодержащих смесях происходят вторичные процессы трансформации первичных продуктов радиолиза в молекулярный водород:

$$H + H_2O \to H_2 + OH, \tag{1}$$

$$H + H - C_6 H_{14} \rightarrow H_2 + H - C_6 H_{13},$$
 (2)

$$OH + H - C_6 H_{14} \rightarrow H_2 O + H - C_6 H_{13}.$$
 (3)

Процессы (1)–(3) требуют определенной энергии активации (E_{akr}), которая для (2) меньше, чем для (1) [15]. Поэтому с увеличением содержания *n*- C_6H_{14} и температуры процесса в смеси выход водорода растет. Наблюдаемый выход молекулярного водорода при радиационно-каталитическом разложении *н*- C_6H_{14} – H_2O при *T* = 673 K и содержании $C_{\text{гексана}} > 50$ мас. % составляет *G*(H_2) > 21.6 молек./100 эВ, а в случае чистого гексана *G*(H_2) = 37.4 молек./100 эВ.

Такие значения свидетельствуют о том, что в указанных условиях имеет место цепной режим трансформации первичных продуктов разложения $h-C_6H_{14}$ и $h-C_6H_{14}-H_2O$ в молекулярный водород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
- 2. Гарибов А.А., Агаев Т.Н. // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 5. С. 334.
- Гарибов А.А., Агаев Т.Н. и др. // Азербайджанский хим. журн. 2004. № 4. С. 35.
- 4. *Пикаев А.К.* Дозиметрия в радиационной химии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 312 с.

- 5. *Пшежецкий С.Я.* Механизм радиационно-химической реакции. М.: Химия, 1968. 368 с.
- 6. Вишнецкая М.В. // Соросовский образовательный журн. 2001. Вып. 7. № 3. С. 33.
- Иманова Г.Т. Закономерности радиационно-гетерогенных процессов в наноразмерной системе ZrO₂+H₂O / Автореферат, дис. на соис. уч. степ. док. филос. по физике. Баку, 2018. С. 25.
- Гарибов А.А., Агаев Т.Н. и др. // Тез. докл. IV Всесоюзного совещания "Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы", Кемерово, 1986. С. 21.
- 9. *Пшежецкий С.Я.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.

- 10. Gyorgy I., Ishtvan D., Magda R., Laszvlo V. Radiation Chemistry of Hydrocarbons. M.: Science, 1986.
- Gyorgy I., Szaner G. // J. Phys. Chem. 1982. Bd. 132. № 2. P. 241–245.
- 12. Uanye Y., Geimann T. Hydrocarbons Aspects of radiolysis. M.: Mir. 1971. 264 p.
- Svollow A. Radiation chemistry of organic compounds. M.: Foreign Literature, 1963. 408 p.
- 14. *Foldiak G.* Radiation Chemistry of hydrocarbons. Budapest, akad. Kiado, 1981. 476 p.
- 15. Дзантиев Б.Г., Ермаков А.Н. // ХВЭ. 1982. № 4. С. 373.