

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 02/30.12.2019.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**НАМАНГАН МУХАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ВА
УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ**

АБДУРАХМОНОВ ЭЛДОР БАРАТОВИЧ

**FAU ВА 5A ТИПИДАГИ СИНТЕТИК ЦЕОЛИТЛАРДА ҚУТБЛИ,
ҚУТБСИЗ ВА КВАДРУПОЛЬ МОЛЕКУЛАЛАР АДСОРБЦИЯ
МЕХАНИЗМЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент–2020

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Contents of the abstract of dissertation doctor of science (DSc)

Абдурахмонов Элдор Баратович

FAU ва 5А типдаги синтетик цеолитларда кутбли, кутбсиз ва квадруполь молекулалар адсорбция механизмлари 3

Абдурахмонов Элдор Баратович

Механизмы адсорбции полярных, неполярных и квадрупольных молекул в синтетических цеолитах типа FAU и 5А 29

Abdurakhmonov Eldor Baratovich

Mechanisms of adsorption of polar, non-polar and quadrupole molecules in synthetic zeolites such as FAU and 5А 55

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 59

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 02/30.12.2019.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**НАМАНГАН МУХАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ВА
УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ**

АБДУРАХМОНОВ ЭЛДОР БАРАТОВИЧ

**FAU ВА 5A ТИПИДАГИ СИНТЕТИК ЦЕОЛИТЛАРДА ҚУТБЛИ,
ҚУТБСИЗ ВА КВАДРУПОЛЬ МОЛЕКУЛАЛАР АДСОРБЦИЯ
МЕХАНИЗМЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент–2020

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.4.DSc/К93 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация иши Наманган муҳандислик-технология институти ва Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси www.iopx.uz va «ZiyoNet» ахборот таълим тармоғига (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Эргашев Ойбек Каримович
кимё фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Гуро Виталий Павлович
кимё фанлари доктори, профессор

Акбаров Хамдам Икромович
кимё фанлари доктори, профессор

Адизов Бобиржон Замирович
техника фанлари доктори

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё-технология институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи 02/30.12.2019.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2020 йил «11» декабрь соат 14⁰⁰ да ўтадиган мажлисида бўлади (Манзил: 100170, Тошкент ш., Мирзо Улуғбек кўчаси 77-а Тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (+99871) 262-76-90, e-mail: iopxanruz@nuu.uz).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (23 рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент ш., Мирзо Улуғбек кўчаси 77-а Тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (+99871) 262-76-90.

Диссертация автореферати 2020 йил «27» ноябрь куни тарқатилди.
(2020 йил 27-ноябрдаги №23 рақамли реестр баённомаси)

Б.С.Закиров
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш раиси, к.ф.д., проф.

Д.С.Салиханова
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш котиби, т.ф.д., проф.

С.А.Абдурахимов
Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси, т.ф.д., проф.

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда экологик тоза табиий газ ва нефтдан ёқилғи маҳсулотлари ишлаб чиқаришда таркибидаги қўшимча зарарли бирикмалар технологик жараёнларга ҳамда маҳсулотлар сифатига салбий таъсир кўрсатади. Табиий газларни қуритишда, Евро 5 стандартларига мос келадиган ёқилғилар олишда ароматик, азотли ва олтингурутли бирикмалардан тозалаш жуда муҳимдир. Бу жараён 5А ва FAU типдаги цеолитлар ёрдамида амалга оширилади. Шу сабабли юқори сорбцион микроғовакли адсорбентларни синтез қилиш ва олинган натижалар асосида илмий ва амалий янгиликларга эришиш муҳим аҳамиятга эга.

Бугунги кунда жаҳонда адсорбция жараёнлари учун микроғовакли адсорбентлар олиш технологиясини яратишда қуйидаги илмий ечимларни асослаш, жумладан: 5А ва FAU типдаги синтетик цеолитларни синтез қилиб олишда мос келувчи сорбцион маҳаллий хом ашёларни танлаш; олинган микроғовакли адсорбентларга кутбли, кутбсиз ва квадруполь молекулаларни сорбциялаш орқали кристалл тузилишини, ион-молекуляр комплексни шаклланишини аниқлаш; микроғоваклардаги актив марказларнинг сони, жойлашиши ва катионлар миграциясини ўрганиш; адсорбентларнинг сорбцион жараёнларини тўлиқ молекуляр механизмини аниқлаш лозим.

Республикамизда кимё саноатини жадал ривожлантириш, янги ишлаб чиқариш қувватларини яратиш, рақобатбардош маҳсулотларнинг турларини ва ҳажми кенгайишига олиб келмоқда, жумладан, маҳаллий хом ашёлардан микроғовакли адсорбентларни ишлаб чиқариш технологияларини ривожлантириш бўйича илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришга қаратилган Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «...саноатни юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш»¹ вазифалари белгиланган. Бу борада, жумладан юқори самарали адсорбцион хусусиятга эга микроғовакли адсорбентлар олиш ва уларни нефть-газ саноатида қўллаш бугунги кунда муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 21 августдаги ПҚ-4805 «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрельдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибдорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарорлар, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналишлари бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони ҳамда

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПҚ-4947 «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналишлари бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги қарори

мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи.²

Микроғовакли адсорбентлар таркиби ва турларини кенгайтириш, уларнинг сорбцион хусусиятларини яхшилашга йўналтирилган изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан, Nanjing Tech University (Jiangsu, China), проф. Ассен Златаров номидаги Университет (Болгария); Institute for Mineralogy-Leibniz University Hannover (Германия), Ишимбай ихтисослаштирилган катализаторлар кимё заводи (Россия), The Institute of Chemical Technology (Испания) ва Умумий ва ноорганик кимё институти (Ўзбекистон)да олиб борилмоқда.

Жаҳонда микроғовакли адсорбентлар синтези ва уларни хусусиятларига оид олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: гидротермал усулда А цеолитини синтез қилинган (Central South University, China); кўшимча катта бўшлиқли (ITQ-37) цеолитлар синтез қилинган (The Institute of Chemical Technology, Испания); кичик ғовакли цеолитлар синтез қилинган (Center for Surface Chemistry and Catalysis, Belgium), синтетик цеолитлар синтези, тузилиши, структураси ва классификацияси аниқланган (Prof. Dr. Assen Zlatarov University (Bourgas, Bulgaria)); синтетик цеолитларда CO₂ адсорбцияси тадқиқ қилинган (University of L'Aquila, Italy); Y типидagi цеолит синтези ва адсорбцион хусусиятлари аниқланган (Халқаро тадқиқотлар институти, Франция); А типидagi цеолитларни мавжуд ва нисбатан арзон хом-ашёлардан оддий усуллар билан юқори дисперсли шакллари олинган (Физик ва органик кимё институти, Грузия).

Дунёда асосан кутбли, кутбсиз, квадруполь ва ароматик молекулаларнинг адсорбция жараёнининг тўлиқ механизми ҳамда термодинамик тавсифлари бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: микроғовакли адсорбентларни синтез қилиш; таркибини такомиллаштириш; синтетик цеолитларни синтез қилиш ва уни адсорбцион хусусиятларини аниқлаш; А, X, Y ва LSX типидagi цеолитларнинг таркибидаги катионларни алмашилиши хисобига уларнинг танлаб ютиш хусусиятларини кучайтириш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда олиб борилаётган тадқиқот ишларида асосан цеолитларнинг структураси ва уларда катионлар

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи:

<https://www.njtech.admissions.cn>, <https://www.btu.bg/index.php/en/>, <https://www.min.uni.uni-hannover.de>, <https://www.ishimbaimr.ru>, <https://www.itq.upv-csic.es>, <https://www.ionx.uz>

жойлашиш ҳолати кўпроқ ёритилган бўлиб, сув, углерод (IV) оксиди, бензол ва аммиак молекулалар адсорбция жараёнлари механизми, термодинамик хусусиятлари ҳақида маълумотлар кам учрайди.

Хорижий олимлардан М.М. Дубинин (1960-1980 й) биринчилардан бўлиб, калориметрик усулда СаА цеолитларига сув молекуласининг адсорбцияси изотермаларини аниқлаган. Италиялик G. Martra, S. Coluccia ва бошқалар (1999) ИК спектр усули ёрдамида NaX ва NaY цеолитларига аммиак ва бензолнинг адсорбциясини, Jian Jiao, Wei Wang ва бошқалар (2005) Y типигаги цеолитларга аммиак адсорбциясини механизмини ЯМР спектроскопия усулида, Anett Kondor, András Dallosлар (2014), Huimin Zheng, Liang Zhao ва бошқалар (2015) фожазитларга моно- ва диароматик бирикмалар адсорбциясини изотермаларини газ-суюқлик хроматографияси ёрдамида ўрганган.

Ўзбекистонда А.А. Агзамходжаев, С.С. Хамраев, С.З. Мўминов, И.Д. Эшметов, Д.С. Салиханова, Ш.А.Кулдашевалар Ангрэн кўмири ва гил минералларига, Ҳ.И. Акбаров, А.Ю. Яркуловлар полимер-кремнезем гибрид наноконпозицияларга ҳар хил молекулалар адсорбциясини вакуумли магбен қурилмасида ўрганишган. Мамлакатимизда к.ф.д., профессор Г.У. Рахматқариев раҳбарлигида илмий мактаб яратилган бўлиб, унинг вакиллари Эргашев О.К., Рахматқариева Ф.Г., Бахронов Х.Н., Жумаева Д.Ж., Якубов Й.Ю., Долиев Ғ.А., Абдулхаев Т.Д., Коххаров М.Х. ва бошқалар томонидан А, X, Y ва LSX русумидаги цеолитлари, гил минераллари, аэросил, мусковит, силикалит, рутил ва бошқа адсорбентларни юқори вакуумли адсорбцион микрокалориметрик қурилмада борадиган адсорбцион жараёнлар механизмини тўлиқ ёритиш бўйича катта ҳажмдаги тадқиқотларни амалга оширилмоқда. Ушбу тадқиқот ишида калориметрик усулда олинган тажриба натижаларига асосан А русумида цеолитларда сув, углерод (IV) оксиди, X, Y ва LSX русумидаги цеолитларда аммиак ва бензол адсорбция механизми тўлиқ тадқиқ этилган.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-Ф-7-010 рақамли «Наноструктурали фожазит типигаги цеолитлар панжараси юзасида ион-молекуляр кластерларни энергетикаси, тузилиши ва жойлашиши» (2017-2020), ҳамда Наманган муҳандислик технология институтида бажарилган МУ-ФЗ-2017102584 рақамли «NaLTA, CaLTA ва содалит молекуляр ғалвирларида мезбон-мехмон боғланиш механизмлари» (2018-2019 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади 5А ва FAU типигаги синтетик цеолитларда буғ ва газ ҳолатларидаги кутбли, кутбсиз ва квадруполь молекулаларнинг адсорбция изотермалари, дифференциал иссиқликлари, энтропиялари ва термокинетик хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

адсорбцион-калориметрик усули орқали NaX , NaY , LiX ва LiY цеолитларида аммиак ва бензол буғи адсорбциясининг изотермалари ва тўлиқ термодинамик тавсифларни ўрганиш;

аммиак ва бензол буғи молекулаларини молекуляр намуна сифатида фойдаланган ҳолда, фожазит типидagi цеолитлар структураларини тадқиқ қилиш;

фожазитлар матрицасидаги ион-молекуляр кластерларнинг ҳолати, конформация, локализация, адсорбцияси ва молекуляр механизмларини аниқлаш;

цеолит структурасидаги термокинетик адсорбция ва алмашув катионларнинг кўчиб ўтиш (миграция) қонуниятини очиш ва адсорбция энергиясини ҳисоблаш;

адсорбция изотермаларини тадқиқ қилиш ва уларни микроҒовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясига тегишли бўлган тенгламалар орқали тавсифлаш (МХТН).

Тадқиқотнинг объекти сифатида адсорбент CaA_1 -(элементар ячейканинг тузилиши: $\text{Ca}_{5,04}\text{Na}_{1,19}(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}$, CaA_2 - $\text{Na}_{1,8}\text{Ca}_5[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$, CaNaA_1 - $\text{Ca}_5\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$, CaNaA_2 - $\text{Ca}_4\text{Na}_4[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$, NaLSX - $\text{Na}_{96}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}$, LiLSX - $\text{Li}_{96}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}$, LiY - $\text{HLi}_{55}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{137}$, LiX - $\text{Li}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$, NaY - $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$, NaX - $(\text{H}_6\text{Na}_{80}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106})$ ҳамда адсорбатлардан, сув, углерод (IV) оксид, аммиак ва бензоллар олинган.

Тадқиқотнинг предмети системаларнинг матрицасидаги ион-молекуляр комплексларнинг ҳолатини, локализациясини, адсорбция қонуниятларини ва адсорбциянинг молекуляр механизмни аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Кимёвий, физик кимёвий, калориметрик таҳлил ва дифференциал термокинетик таҳлил усуллари фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

Na^+ ва Li^+ катионлари бўлган FAU типидagi цеолитларда аммиак ва бензол молекулалари, Ca^{+2} ва Na^+ катионлари бўлган 5A типидagi цеолитларда сув ва углерод (IV) оксиди молекулалари адсорбциясининг тўлиқ термодинамик тавсифлари (ΔH , ΔG ва ΔS), изотермалари микроҒовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси (МХТН) икки ва уч ҳадли математик тенгламалари асосида исботланган;

FAU типидagi цеолитларда аммиак ва бензол, 5 A цеолитларида сув ва карбонат ангидрид молекулалари адсорбция иссиқлиги тўлқинсимон кўринишда бўлиши аниқланган;

FAU типидagi синтетик цеолитларнинг S_{II} бўшлиғида бензол адсорбция иссиқлиги доимий бўлиши аниқланган;

FAU типидаги X, Y ва LSX цеолитлари бўшлиқларида аммиак ва бензол буғи адсорбция миқдорлари ҳисобланганда NaX да 8 та, NaY да 7 та, NaLSX да 12 та Na^+ катионлари, LiX да 10,75 та, LiY да 6,87 та ва LiLSX да 12 та Li^+ катионлари борлиги аниқланган;

Гил минераллари билан бойитилган CaA_2 цеолити CaA_1 цеолитига нисбатан сувни кўпроқ адсорбция қилиши исботланган;

5 A типидаги цеолитларда углерод (IV) оксиди цеолит бўшлиқларидаги қарама-қарши жойлашган S_{III} ва S_I , ҳамда S_{II} ва S_I даги катионларини бир-бири билан туташтириши аниқланган;

FAU цеолитларида адсорбция жараёнида гексоганал призма ҳамда содалит бўшлиқларидан супербўшлиқга Na^+ , Li^+ катионлари, 5A цеолитларида ҳам содалит бўшлиқларидан супербўшлиқларга Ca^{2+} ва Na^+ катионларининг кўчиши исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

FAU бўшлиқларига аммиак, бензол молекулалари, 5A бўшлиқларига эса сув ва углерод (IV) оксиди молекулаларининг адсорбцияланиш механизмини назарий ва амалий тадқиқотларидан олинган натижалар асосида маҳаллий хом ашёлардан микроғовакли адсорбентлар олиш имконияти яратилган;

адсорбцияланиш механизмини юқори вакуумли адсорбцион қурилмада микрокалориметрик усулида аниқлашнинг методикаси ишлаб чиқилган;

«Чиноз НКІЗ» МЧЖда нефт хом ашёси, ярим маҳсулотлар ва тайёр маҳсулотлар таркибидаги бензол, турли хил ароматик углеводородлар молекулаларини адсорбция қилиб ажратиш олиш имкониятлари асосланган;

«Чиноз НКІЗ» МЧЖда юқори сифатли бензин олишда тажриба сифатида синовдан ўтказилди, турли хил углеводород аралашмаларидан самарали тозалаш имконияти яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Кимёвий (элемент) ва физик-кимёвий (калориметрик, гравиметрик, дифференциал термокинетик) таҳлил натижалари ишончлилиги лаборатория синовлари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти амалга оширилган адсорбцион-калориметрик тадқиқот иши физик адсорбциянинг назарий ривожланиши учун, шунингдек, сорбцион техникада аппаратлар ва жараёнлар бўйича амалий ҳисоблаш учун зарурий бўлган ҳамда ўрганилган тизимларнинг асосий термодинамик функцияларини аниқлашда асос бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти турли хил молекулаларнинг адсорбентларга адсорбцияланишини бошланғичдан то тўйиниш босимигача бўлган тўлиқ механизми ва молекулаларни фаол марказлардаги катионлар билан ҳосил қилган ион-молекуляр комплексларини ўрганилиши янги сорбентларнинг олиниши ва қўлланишига хизмат қилади. Бундан ташқари ОТМ магистрантларига физик ва коллоид химия фанидан ўтиладиган махсус курсларида қўллашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. FAU ва 5A типдаги цеолитларнинг адсорбцион механизмларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

Синтетик цеолитларда адсорбциянинг тўлиқ термодинамик тавсифлари (ΔH , ΔG ва ΔS) бўйича олинган маълумотлар ФА-Ф7-012 рақамли «Полифункционал таъсирли қатор металлларнинг янги аралаш лигандли координацион бирикмаларининг синтези, тузилишларининг ўзига хослиги, реакция қобилиятлари ва биологик хоссаларининг илмий асослари» лойиҳасида координацион бирикмаларнинг дифференциал иссиқлиги ва стехиометрик ўлчамларини аниқлашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академиясининг 2020 йил 24 ноябрдаги 4/1255-2609-сон маълумотномаси). Натижада координацион бирикмаларни дифференциал иссиқликлари, стехиометрик ўлчамларини аниқлаш имконини берган;

X ва LSX типдаги цеолитлар аналоглари “Чиноз НКИЗ” да нефт хом ашёлари, ярим маҳсулотлари ва тайёр маҳсулотлари таркибидаги бензол, турли хил ароматик углеводородлар гомологлари ва олтингутуртли бирикмалардан тозалашда жорий этилган («Ўзбекнефтмаҳсулот» АЖ нинг 2019 йил 28 июндаги 20/11-655-сонли гувоҳномаси). Натижада нефтни қайта ишлаш жараёнида уни ароматик бирикмалар, уларнинг гомологлари ва бошқа моддалардан тозалаш даражасини 8-10 баробарга ошириш имконини берган.

Y типдаги синтетик цеолитлари аналоглари “Чиноз НКИЗ”ида Евро-5 стандартларига мос келувчи юқори октанли бензин олишда жорий этилган («Ўзбекнефтмаҳсулот» АЖ нинг 2019 йил 28 июндаги 20/11-655-сонли гувоҳномаси). Натижада Евро-5 стандартларига мос келувчи бензин имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари, жумладан, 3 та халқаро ва 10 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 32 та илмий иш нашр этилган, шундан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссиясининг илмий ишлар учун натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 19 та мақола, жумладан, 6 таси республика ва 13 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, олти боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 198 бетни ташкил этди.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги келтирилган, мақсад ва вазифалар, шунингдек, муаммонинг ўрганилганлик даражаси, тадқиқотнинг усуллари, объекти ва предмети ифодаланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантириш йўналишига мувофиқлиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий

янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончилиги асосланган, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш рўйхати келтирилган, чоп этилган ишлар ва диссертациянинг ҳажми, тузилиши бўйича маълумотлар берилган.

Диссертациянинг «**Синтетик цеолитлар фаол марказларини ўзига хослиги ва физик-кимёвий хусусиятлари**» деб номланган биринчи бобида, синтетик цеолитларнинг батафсил тузилиши яъни уларнинг супербўшлиқлари ва фаол марказларидаги катионлар сони ва жойлашишини дунё олимлари турли хил усуллар билан аниқлаганлиги бўйича маълумотлар келтирилган. Бундан ташқари бу бобда синтетик цеолитларнинг ўзига хос хусусиятлари, юзалар кимёси ва қаттиқ фазаларнинг микроғовак структураси ва уларнинг фаол марказлар билан адсорбцияси ифодаланган.

Диссертациянинг «**А типдаги цеолитларда сув молекуласи адсорбцияси қонуниятлари**» деб номланган иккинчи бобида CaA_1 , CaA_2 , $CaNaA_1$ ва $CaNaA_2$ цеолитларига сув буғи адсорбциясининг изотермалари, дифференциал иссиқлиги (Q_d), энтропияси (S_d) ва термокинетикаси (τ) батафсил ёритилган.

CaA₁ цеолитга сув адсорбцияси. 1 (а)-расмда 303 К ҳароратда CaA_1 цеолитига сувнинг адсорбция Q_d , Адсорбция миқдори (N) элементар ячейкага (э.я.) H_2O бирлигида ифодаланди. Узук чизиқлар - 303 К ҳарорат остида ($\Delta H_v = 43.5$ кЖ/моль) сувни конденсацияланиш иссиқлиги. CaA_1 цеолитига сув адсорбцияси ($N=0.24 H_2O/э.я.$ дан бошланади) $Q_d \sim 91$ кЖ/моль дан бошланиб, аста секинлик билан $N = 3,09 H_2O/э.я.$ га етганда $Q_d=76,26$ кЖ/моль гача тартибли пасаяди. Сўнгра $N=3,09 -6,47 H_2O/э.я.$ адсорбцияланиш оралиғида юқори энергетик биринчи кичик поғона ҳосил қилади ($Q_d=75,26$ дан $75,56$ кЖ/моль). CaA_1 цеолити структурасида 3 та актив марказлар, адсорбцион бўшлиқлар жойлашган бўлиб, шу бўшлиқларга адсорбатлар адсорбцияланади. Актив марказлар асосини ишқорий ва ишқорий ер металлари ташкил қилади. Биринчи бўшлиқда Ca^{2+} катионлари S_I олти аъзоли кислород ҳалқаларининг марказида жойлашади. Бу бўшлиқнинг ҳажми кичик бўлганлиги учун металл катионлари билан қисман тўйинади.

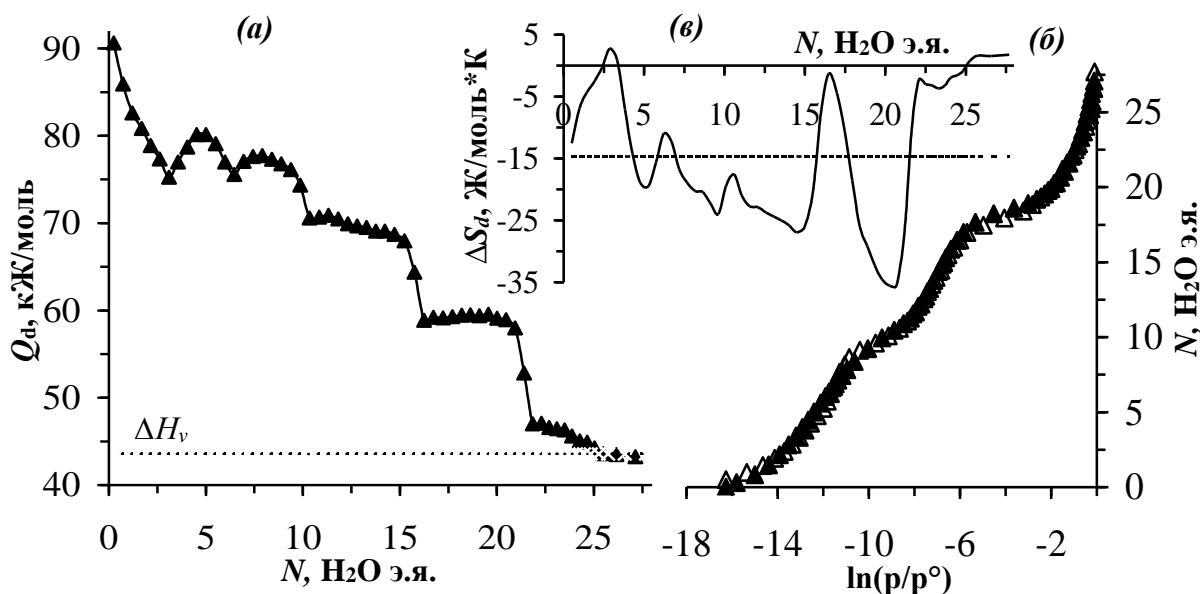
Иккинчи бўшлиқда Ca^{2+} ва Na^+ катионлари S_{II} саккиз аъзоли кислород ҳалқалар текислигининг бироз ичкарироқ қисмида ва ниҳоят учинчи бўшлиқда Ca^{2+} катиони S_{III} тўрт аъзоли кислород ҳалқа қарама-қаршисида α -бўшлиқнинг ичида жойлашади. Кўриниб турибдики, S_{III} ва S_{II} бўшлиқлар супербўшлиқ ичида жойлашганлиги учун адсорбциянинг асосий қисмини ташкил қилади. Чунки S_I бўшлиқдаги катионлар олтига кучли химоя қилувчи кислород атомларининг катионлари билан ўралган. CaA_1 цеолитда жами 27 H_2O э.я. сув молекулалари адсорбцияланади. Шулардан S_{II} бўшлиқ 19 H_2O э.я. ва S_{III} бўшлиқ эса 8 H_2O э.я. жойлашади.

1(б)-расмда 303 К ҳароратда CaA_1 цеолитида сув адсорбцияси $\sim 10^{-6}$ нисбий босимда p/p^0 (p^0 – сув буғи босими, $p^0(303K) = 4.42$ кПа) сувни

адсорбцияланиш изотермаси (\ln) келтирилган. CaA_1 молекуляр ғалвирларда сувни адсорбцияланиши микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясини уч ҳадли тенгламаси орқали ёритилди.

$$N = 11.731 \exp[A/32.09]^6 + 6.05 \exp[A/17.97]^8 + 9.701 \exp[A/2.87]^1$$

Бу ерда, N – микроғоваклардаги адсорбция, $(\text{H}_2\text{O})/\text{э.я.}$, $A = RT \ln (P^\circ/P - 1 \text{ H}_2\text{O}/\text{э.я. бугни юзадан } (P^\circ \text{ босим}) \text{ мувозанатли газ фазасига олиб ўтиш учун бажарилган иш } (P \text{ босим}).$



1-расм. CaA_1 цеолитида 303 К ҳароратда сув буги адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а), изотермаси (Δ -эксперимент қийматлари, \blacktriangle -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б) ва энтропияси (в)

1 (в)-расмда CaA_1 цеолитида сув адсорбцияси дифференциал энтропияси келтирилган. Адсорбцияни ΔS_d ҳисоблашда Гиббс-Гельмгольц формуласидан фойдаланилди.

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_d - \lambda) + A}{T}$$

Бу ерда, λ -иссиқлик конденсацияси, ΔH и ΔG -энтальпия ва эркин энергия ўзгариши, T - ҳарорат

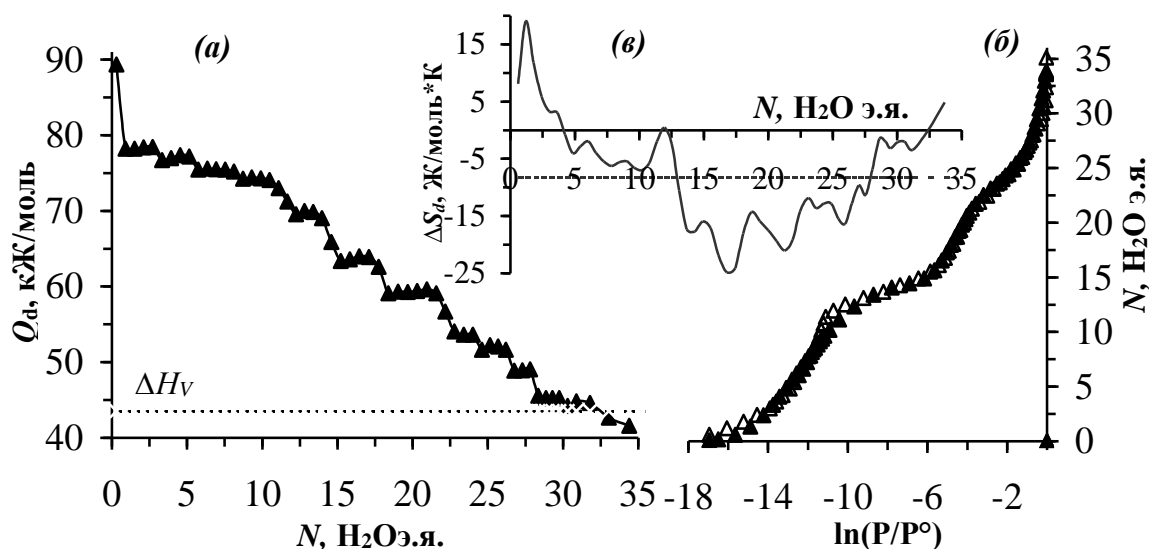
Адсорбция дифференциал энтропияси дастлаб $-12.53 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ бошланади. Аста секинлик билан $-5 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ дан $2.76 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ гача тушиши кузатилади. Кичик тўлқинсимон чизик кўринишни ҳосил қилганда цеолит матрицаси S_{II} бўшлиқларига адсорбцияланади. Бу бўшлиқлар катионлар сонининг кўплиги сабабли катионлари миграцияси ва адсорбциясида энергия тақсимоти тартибли бўлади.

CaA_1 цеолитига сув адсорбцияси мувозанат вақти дастлаб 33.16 соатни ташкил этади. Адсорбция мувозанат вақти эса дастлаб адсорбат (сув) молекулалари сони камлиги учун адсорбент (цеолит) таркибидаги катионларга тақсимланишига, яъни адсорбцияланишига кўпроқ вақт кетади. Сўнгра аста секинлик билан мувозанат вақти билан камайиб боради.

CaA_2 цеолитга сув адсорбцияси. 2(a)-расмда 303 К ҳароратда CaA_2 цеолитига сувнинг адсорбция Q_d келтирилган. Ушбу цеолитда адсорбция

иссиқлиги тўлқинли поғонсимон кўринишда бўлади. СаА₂ цеолитига сув адсорбцияси ($N=0,29$ H₂O/э.я. дан бошланади) $Q_d \sim 89,35$ кЖ/моль дан бошланиб, кескин равишда Q_d тушиб кетади ва $Q_d=78,22$ кЖ/моль ни ташкил этади.

Адсорбция 12,238 H₂O/э.я. га етганда Q_d нинг аста секинлик билан кескин пасайиши кузатилади ва дастлаб Q_d 69,57 кЖ/моль дан 63,37 кЖ/моль га камаяди. Адсорбция микдори 18,38 H₂O/э.я. дан 22,78 H₂O/э.я. лар оралиғида Q_d 59,10 кЖ/моль дан 54,05 кЖ/моль гача поғонали кўринишида пасаяди. Цеолитга сув молекулалари адсорбцияси Q_d лиги 69,57 кЖ/моль дан 54,05 кЖ/моль оралиқларида ўртача 15 кЖ/мольни ташкил этади. Жараён охирида иссиқлик иккита фрагментга ажралади ва охириги секция $N=30,30$ H₂O/э.я. дан 34,39 H₂O/э.я. гача давом этади. Бунда адсорбция иссиқлиги 44,25 кЖ/моль дан 41,61 кЖ/моль га тушади ва конденсация иссиқлигига тенглашади. СаА₂ цеолитда жами э.я. сига жами 34,39 H₂O э.я. сув молекулалари адсорбцияланади. Шулардан S_{II} бўшлиқда $\sim 27,5$ H₂O э.я., S_{III} бўшлиқда $\sim 6,89$ H₂O э.я.



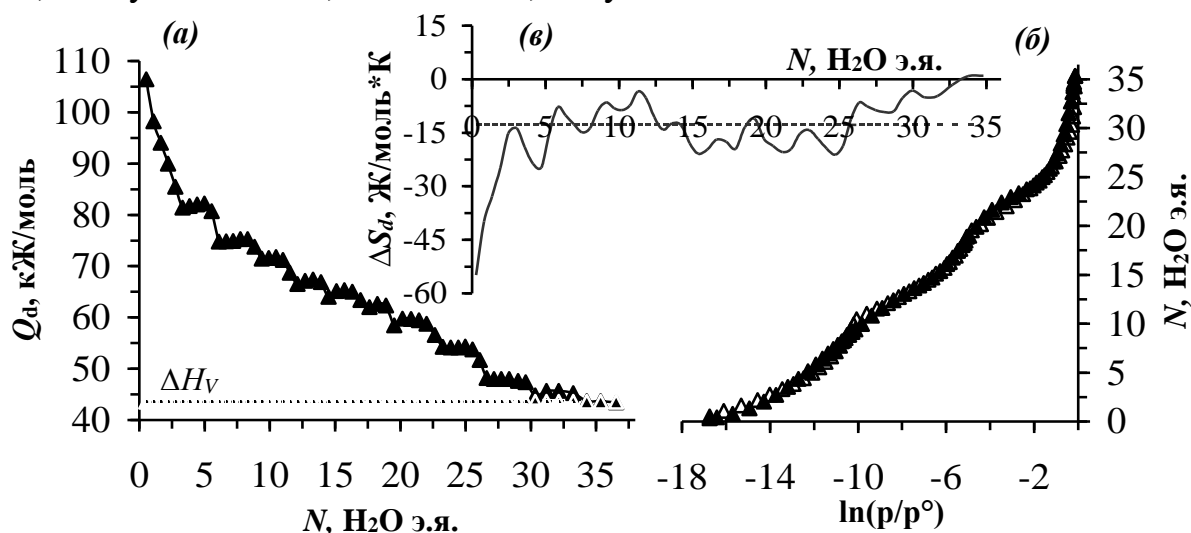
2-расм. СаА₂ цеолитида 303 К ҳароратда сув адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а), изотермаси (Δ -эксперимент қийматлари, \blacktriangle -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б) ва энтропияси (в)

СаА₂ молекуляр ғалвирларда сувни адсорбцияланиши микроғоваклар тўйиниш назариясининг уч ҳадли тенгламаси ёрдамида қайта тавсифланади (2(б)).

$$N = 14,765 \exp[A/32,42]^6 + 8,434 \exp[A/12,18]^5 + 11,048 \exp[A/2,28]^1$$

2 (в)-расмда СаА (М-34) цеолитига сув адсорбцияси дифференциал энтропияси келтирилган. Адсорбция дифференциал энтропияси дастлаб 8,09 Ж/моль*К бошланади. Ундан кейин эса 19,04 Ж/моль*К гача кўтарилади. Энтропиянинг энг паст қиймати -24,48 Ж/моль*К ни ташкил этади ва бунда адсорбция 16,76 H₂O/э.я. га тенг бўлади. -24,48 Ж/моль*К дан кейин энтропиянинг тўлқинсимон шаклда кўтарилиши кузатилади, адсорбция ~ 27 H₂O/э.я. гача сув молекулалари қўғзалмаган ҳолатда бўлади. Ўртача интеграл энтропия -8,31 Ж/моль*К ни ташкил этади.

CaNaA₁ цеолитга сув адсорбцияси. 3 (а)-расмда 303 К ҳароратда CaNaA₁ цеолитига сувни адсорбцияланиши дифференциал иссиқлиги (Q_d) келтирилган. Адсорбция $N=0,806$ H₂O/э.я. етганда адсорбция иссиқлиги $Q_d=98,23$ кЖ/моль бўлади. Бу ерда яна цеолит микроғовакларига катионларга сув молекулалари тақсимлангунга қадар улар ҳаракатчан ҳолатда бўлиши кузатилади. Шундан сўнг адсорбция $N=3,02$ H₂O/э.я. етганда $Q_d=81,39$ кЖ/моль гача тартибли пасайиб боради. Бу босқичда эса Na⁺ ва Ca²⁺ катионларига 17,204 H₂O/э.я. сув молекуласи адсорбцияланади. Бунда эса (H₂O)_nNa⁺ ва (H₂O)_nCa²⁺ кўп ўлчамли комплекслар шаклланади. S_{III} ва S_{II} бўшлиқлар супербўшлиқ ичида жойлашганлиги учун адсорбциянинг асосий қисмини ташкил қилади. Чунки S_I бўшлиқдаги катионлар олтига кучли ҳимоя қилувчи кислород атомларининг катионлари билан ўралган учун жуда кам миқдорда адсорбцияланади. Ca₅Na₃A цеолитига э.я.сига жами 35,93 H₂O э.я. сув молекулалари адсорбцияланади. Шулардан S_{II} бўшлиқда ~26,94 H₂O э.я., S_{III} бўшлиқда ~8,184 H₂O э.я., S_I бўшлиқда эса 0.806 э.я. жойлашади.



3-расм. CaNaA₁ цеолитига 303 К ҳароратда сув адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а), изотермаси (Δ-эксперимент қийматлари, ▲-МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б) ва энтропияси (в)

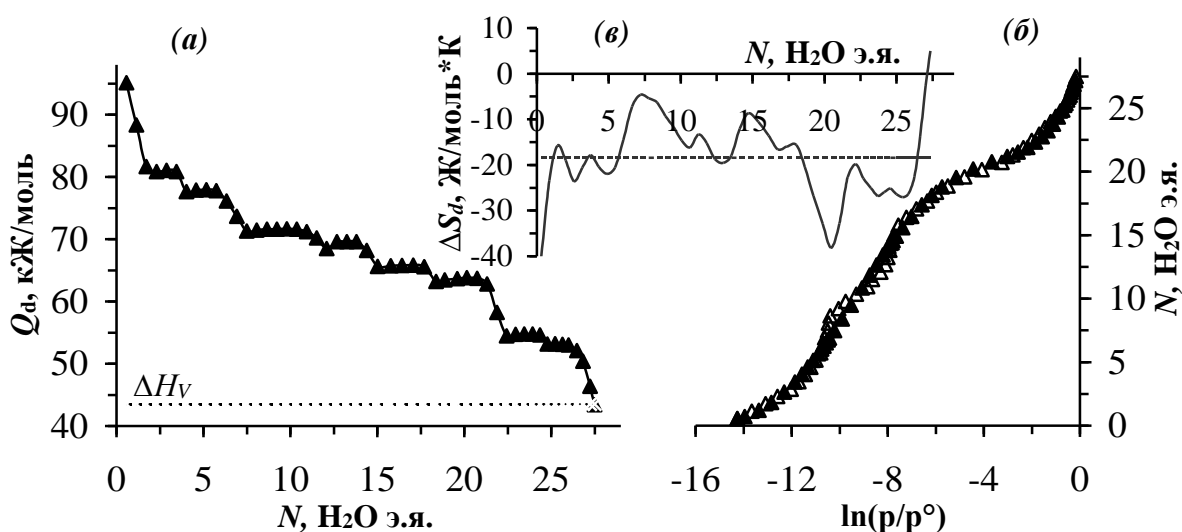
3(б)-расмда Ca₅Na₃A молекуляр ғалвирларда сувни адсорбцияланиши микроғовакларнинг ҳажмли тўйиниш назариясининг уч ҳадли тенгламаси ёрдамида қайта тавсифланди

$$N = 15,835 \exp[A/30,03]^4 + 7,406 \exp[A/13,32]^5 + 14,765 \exp[A/1,89]^1$$

3(в)-расмда Ca₅Na₃A цеолитига сув адсорбцияси дифференциал энтропияси келтирилган. Жараён бошланишидан маълумки, адсорбция иссиқлигининг юқори бўлиши, бошланғич тўйинишларда сув молекулалари цеолит микроғовакларига мустаҳкам қўзғалмаган ҳолатда бўлишидан далолат беради. Адсорбция дифференциал энтропияси дастлаб -54,88 Ж/моль*К да бошланади ва бунда адсорбция $N=0,53$ H₂O э.я. ни ташкил этади. Ундан кейин эса энтропия -13,72 Ж/моль*К гача пасаяди ва -24,77 Ж/моль*К гача кўтарилиши кузатилади. $N=4,98$ H₂O э.я.дан $N=15,69$ H₂O э.я.га учта поғонада тўлқинсимон чизиклар билан -20,90 Ж/моль*К гача кўтарилиб, пасайиб туради. Адсорбция $N=15,69$ H₂O э.я.дан $N=24,98$ H₂O

э.я.гача ўртача інтеграл энтропія чизігидан пастда боради ва адсорбция $N=24,98$ H_2O э.я.дан кейін ўртача інтеграл чизікларидан аста секинлик билан кўратилиб 0 қийматга яқинлашади. Ўртача інтеграл энтропія $-12,75$ $Ж/моль \cdot K$ ни ташкил этади.

CaNaA₂ цеолитга сув адсорбцияси. 4(a)-расмда CaNaA₂ цеолитига 303K ҳароратда сувни адсорбцияланиши Q_d келтирилган. Дастлаб адсорбция дифференциал иссиқлиги 95,11 $кЖ/моль$ ни ва адсорбция миқдори эса $N=0,57$ $H_2O/э.я.$ ни ташкил этади. Бунда адсорбция иссиқлиги юқори бўлишига асосий сабаби сув молекулаларини ўлчами кичиклиги учун цеолит бўшлиқларига тўғридан тўғри кириб боради ва кириш жараёнида кремний алюминийни бирлаштириб турувчи кислород атомлари билан адсорбат ўртасида физик таъсир кучлари таъсирида юқори энергия ҳосил бўлади.



4-расм. CaNaA₂ цеолитига 303 К ҳароратда сув адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (a), изотермаси (Δ -эксперимент қийматлари, \blacktriangle -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б) ва энтропияси (в)

Юқори адсорбция иссиқлиги билан борадиган жараёнларда S_I ва S_{III} бўшлиқларда боради. А типидagi S_{II} позицияда адсорбция иссиқлигининг бир хил тўлқинсимон чизікли кўринишида пасайиб боради. Жараён охирлашганда 53,17 $кЖ/моль$ дан 50,42 $кЖ/моль$ гача адсорбция иссиқлиги пасаяди ва ундан сўнг адсорбция конденсация иссиқлигига яқинлашади. S_{III} ва S_{II} бўшлиқлар супербўшлиқ ичида жойлашганлиги учун адсорбциянинг асосий қисмини ташкил қилади. Чунки S_I бўшлиқдаги катионлар олтига кучли ҳимоя қилувчи кислород атомларининг катионлари билан ўралган учун жуда кам миқдорда адсорбцияланади. Ca₄Na₄A цеолитига жами битта элементар яченкасига 27,49 та сув молекулаларини сорбциялайди. Шулардан S_{II} бўшлиқда $\sim 21,9$ $H_2O/э.я.$, S_{III} бўшлиқда $\sim 5,57$ $H_2O/э.я.$ сига жойлашади.

CaNaA₂ молекуляр ғалвирларда сувни адсорбцияланиши микроғовакларнинг ҳажмли тўйиниш назариясини (4(б)) уч ҳадли тенгламаси ёрдамида қайта тавсифланди.

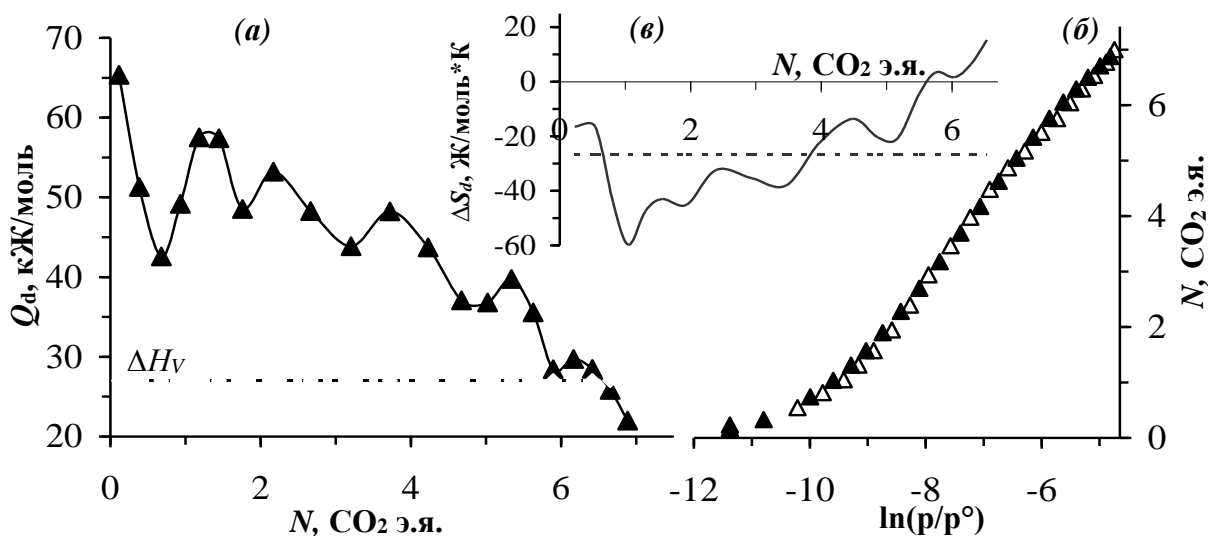
$$N = 18,958 \exp[A/26,14]^4 + 1,772 \exp[A/20,17]^5 + 7,555 \exp[A/3,03]^1$$

Адсорбция энтропияси (4(в)-расм) дастлаб $-40,59$ $Ж/моль \cdot K$ бошланади ва бунда адсорбция $N= 0,28$ $H_2O/э.я.$ ни ташкил этади. Ундан кейин эса

энтропия $-15,74 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ гача пасаяди ва $-23,58 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ гача кўтарилиши кузатилади. Цеолитнинг ушбу қисмда бўш ғовакларнинг кўплиги, катионлар сув буғлари билан тўлиқ тўйинмаганлиги учун адсорбция энтропия қийматлари юқори бўлади ва адсорбат молекулари ҳаракатсиз ҳолатда бўлади. Адсорбция дифференциал энтропияси тўлқинсимон кўринишда бўлиб, $N=2,58 \text{ H}_2\text{O/э.я.}$ дан $N=16,74 \text{ H}_2\text{O/э.я.}$ га тўртта поғонада тўлқинсимон чизиқлар билан $-15,64 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ гача кўтарилиб, пасайиб туради. Бу қийматгача бўлган жараёнларда сув буғлари S_{II} бўшлиқга кириш ойнага яқин бўлган катионларга адсорбцияланади. Адсорбция дифференциал энтропияси ўртача интеграл энтропияси $-18,39 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ ни ташкил этади.

Диссертациянинг «**A** типдаги цеолитларда квадрупол молекулалар адсорбцияси энергетикаси» деб номланган учинчи бобида CaA_1 , CaA_2 , CaNaA_1 ва CaNaA_2 цеолитларига углерод (IV) оксиди газиде адсорбция термодинамикаси таҳлили батафсил баён қилинган.

CaA₁ цеолитига углерод (IV) оксиди адсорбцияси. CaA_1 цеолити учун дифференциал иссиқлик (5(a)-расм) миқдори $Q_d \sim 65,37 \text{ кЖ/мольдан}$ бошланади. Адсорбция миқдори $0,68 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ дан $5,90 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ гача бўлганда дифференциал иссиқлик тўлқин шакли кўринишда бўлади ва $42,58$ дан $28,44 \text{ кЖ/моль}$ гача ўзгариб туради. Жараён охирида, яъни $6,88 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ да иссиқликнинг конденсация қийматига тенглашиши кузалинади.



5-Расм. CaA₁ цеолитига 303 К ҳароратда CO₂ адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (a), изотермаси (Δ-эксперимент қийматлари, ▲-МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б) ва энтропияси (в)

CaA_1 цеолити жами $6,88 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ ($7 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$) углерод (IV) оксиди газиде молекуласини адсорбциялайди. Адсорбция жараёнининг миқдорий тавсифи учун калориметрик маълумотлар асосида 5 та бўлимга эгри чизиқ Q_d бўйича бўлинади: $1.19-0.19$ дан э.я. гача (1 молекула CO_2), $2.19-1.19$ дан $\text{CO}_2/\text{э.я.}$ гача (1 молекула CO_2), $3.19-2.19$ дан $\text{CO}_2/\text{э.я.}$ гача (1 молекула CO_2), $4.19-3.19$ дан $\text{CO}_2/\text{э.я.}$ гача (1 молекула CO_2) ва охирида $4.19-5.19 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ гача (1 молекула CO_2).

CaA₁ цеолитига углерод (IV) оксиди газининг адсорбция изотермаси икки ҳадли микроғовакларнинг хажмий тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида (МХТН) тавсифланди (5(б)-расм).

$$N=6,768\exp[(A/20,28)^4]+1,901\exp[(A/14,03)^2]$$

Бу ерда, N – микроғовакларда адсорбция (э.я.), $A = RT\ln(P^0/P)$ -эркин энергия иши (кЖ/моль).

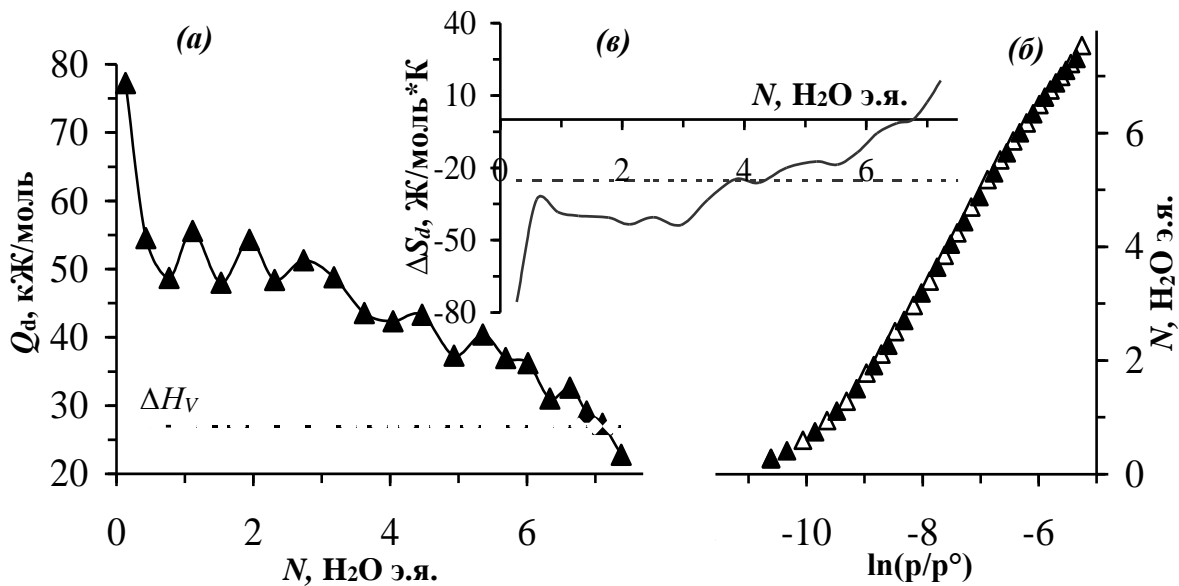
5(в)-расмда 303 К да CaA₁ да углерод (IV) оксиди адсорбциясини (ΔS_d) дифференциал энтропияси кўрсатилди.

CaA₁ цеолитида карбонат ангидрид адсорбцияси энтропияси

$$S_a = \Delta S_a + S_c^o = S_c^o + \frac{-Q_a + RT\ln 760/P}{T}$$

формуласида ҳисобланди. $S_{ж}^0$ - суюқ ҳолатдаги карбонат ангидриднинг 760 мм.см.уст. ва 303 К энтропияси. Дастлабки углерод (IV) оксиди адсорбция жараёнида энтропия суюқ ҳолатда бўлади. Умуман олганда, адсорбциянинг бошида ва ўрта қисмларида углерод (IV) оксиди суюқ ҳолатда бўлади. CaA га углерод (IV) оксиди адсорбциясида эгри чизиклар кўринишидаги адсорбция дифференциал иссиқлиги ва энтропияси бошланғич босқичдан зудлик билан 18,95 Ж/моль*К гача кўтарилиб, ундан кейин биринчи икки қисмга максимал ва минимал қийматларга ўтади ва учинчи бўлимда секинлик билан камаяди. CaA₁ цеолитига ўртача интеграл энтропия -28,2 Ж/моль*К ни ташкил этади, бу эса адсорбцияланган углерод (IV) оксиди молекулалари ҳаракатланиши суюқ ҳолатидаги углерод (IV) оксиди дан анча юқоридир.

CaA₂ цеолитида углерод (IV) оксиди адсорбцияси. Адсорбция миқдори 2,31 CO₂/э.я.дан 4.93 CO₂/э.я. бўлганда дифференциал иссиқлик тўлқинсимон кўринишда бўлади (6(а)-расм) ва 48,31 дан 37,32 кЖ/моль гача ўзгариб туради.



6-расм. CaA₂ цеолитига 303 К хароратда CO₂ адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а), изотермаси (Δ-эксперимент қийматлари, ▲-МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б) ва энтропияси (в)

4,93 CO₂/э.я.дан 6,33 CO₂/э.я.га етганда иссиқлик миқдори 37.32 кЖ/моль дан 31.07 кЖ/моль га тушиши кузатилади. Жараён охирлашганда, яъни 7.1 CO₂/э.я.да иссиқлик конденсация қийматига тенглашиши кузатилади. Дифференциал адсорбция иссиқликлари тўлқинсимон кўринишда бўлиб 6 та бўлимга бўлинади: (I) 0.13 дан 0.77 CO₂/CO₂/э.я.гача (0.64 CO₂/CO₂/э.я.), (II) 0.77 дан 1.53 CO₂/CO₂/э.я.гача (0.76 CO₂/CO₂/э.я.), (III) 1.53 дан 2.31 CO₂/CO₂/э.я.гача (0.78 CO₂/CO₂/э.я.), (IV) 2.31 дан 4.93 CO₂/CO₂/э.я. (2.62 CO₂/CO₂/э.я.), (V) 4.93 дан 6.33 CO₂/CO₂/э.я. (1.4 CO₂/CO₂/э.я.), (VI) 6.33 дан 7.37 CO₂/CO₂/э.я. (1.07 CO₂/CO₂/э.я.). СаА цеолитига жами бўлиб 7,33 CO₂/э.я. CO₂ газининг молекуласи адсорбцияланади.

СаА₂ цеолитига углерод (IV) оксиднинг адсорбция изотермаси икки ҳадли микроғовакларнинг тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида (МХТН) тавсифланди (б(б)-расм).

$$N=6,768\exp[(A/21,18)^5]+2,208,71\exp[(A/15,28)^4]$$

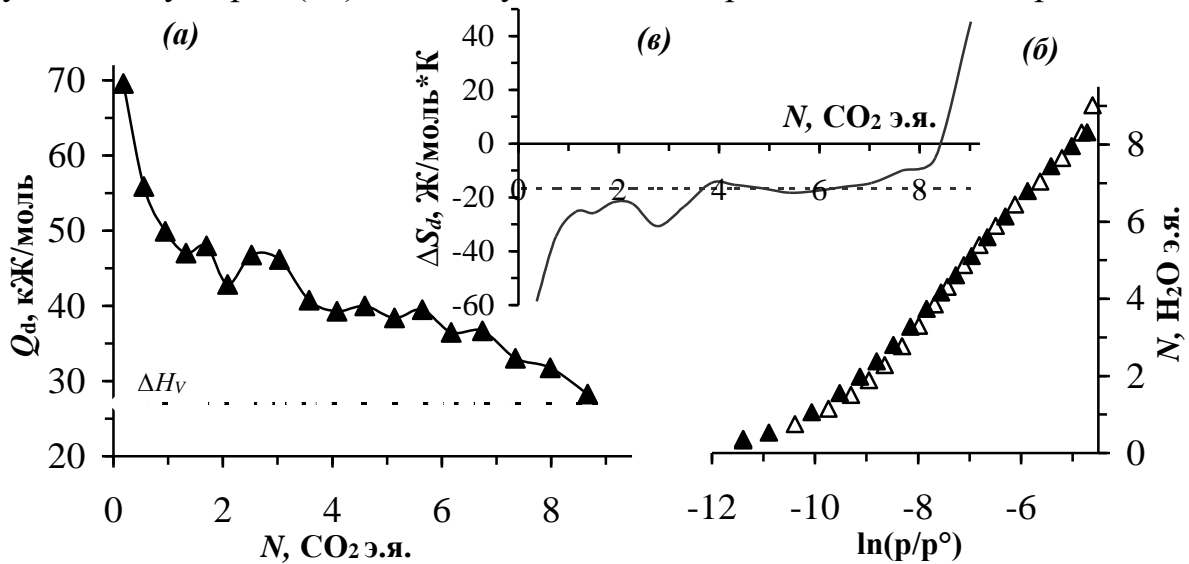
б(в)-расмда 303 Кда СаА₂ да углерод (IV) оксиди адсорбциясининг (ΔS_d) дифференциал энтропияси кўрсатилди. Дастлабки углерод (IV) оксиди молекуласи адсорбция миқдори 0.2-0.5 CO₂/э.я. ни ташкил этади, бунда дифференциал ҳолат энтропия адсорбцияси -40 Ж/моль*К дан 5 Ж/моль*К га тушиши кузатилади. Шунингдек, бу ҳолатда углерод (IV) оксиди суюқ ҳолат энтропиясини акс эттиради. Адсорбция миқдори 0.5 CO₂/э.я. дан аста секинлик билан ошиб бориб 3.5 CO₂/э.я.га етганда дифференциал энтропия кичик ўзгаришлар билан боради ва кейин аста секинлик билан углерод (IV) оксиди газ ҳолатига ўта бошлайди.

СаНаА₁ цеолитига углерод (IV) оксиди газ адсорбцияси. СаНаА₁ цеолитига углерод (IV) оксидининг адсорбция иссиқлиги, $Q_d \sim 69,57$ кЖ/моль дан бошланади, бунда адсорбция $N=0,18$ CO₂ э.я. бўлиб кейинчалик 47,01 кЖ/моль гача пасаяди ва адсорбция $N=0,77$ CO₂ э.я.ни ташкил этади. Олдинги тадқиқот ишларида дастлабки адсорбция дифференциал иссиқликлари $Q_d \sim 65$ кЖ/моль дан юқори бўлган (7(a)-расм). Адсорбция $N=2,08$ CO₂ э.я.да етганда 42,84 кЖ/моль иссиқликни ҳосил қилади ва бу адсорбциядан кейин дифференциал иссиқликлари тўлқинсимон кўринишда аста секинлик билан конденсация иссиқлигига яқинлашади. Адсорбция $N=2,08$ CO₂/э.я. ва 3.57 CO₂/э.я. лар оралиғида дифференциал иссиқлик қийматлари 42,84 кЖ/моль дан 40,77 кЖ/моль оралиғида бўлади. Дифференциал адсорбция иссиқликлари тўлқинсимон кўринишда бўлиб 7 та босқичга бўлинади: (I) 0.18 дан 1.32 CO₂/CO₂/э.я.гача (1.14 CO₂/CO₂/э.я.), (II) 1.327 дан 2.08 CO₂/CO₂/э.я.гача (0.75 CO₂/CO₂/э.я.), (III) 2.08 дан 3.57 CO₂/CO₂/э.я.гача (1.49 CO₂/CO₂/э.я.), (IV) 3.57 дан 5.13 CO₂/CO₂/э.я. (1.56 CO₂/CO₂/э.я.), (V) 5.13 дан 6.17 CO₂/CO₂/э.я. (1.03 CO₂/CO₂/э.я.), (VI) 6.17 дан 7.34 CO₂/CO₂/э.я. (1.17 CO₂/CO₂/э.я.). ва (VII) 7.34 дан 8.67 CO₂/CO₂/э.я. (1.33 CO₂/CO₂/э.я.). Са₅На₃А цеолитига жами бўлиб 8,67 CO₂/э.я. углерод (IV) оксиди газининг молекуласи адсорбцияланади.

CaNaA₁ цеолитига углерод (IV) оксиди нинг адсорбция изотермаси икки ҳадли микровакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида (МХТН) қайта тавсифланди (7(б)-расм).

$$N=5,653\exp[(A/21,98)^4]+4,583\exp[(A/16,38)^3]$$

7 (в)-расмда 303 К да CaNaA₁ цеолитига углерод (IV) оксиди адсорбциясининг (ΔS_d) дифференциал энтропияси кўрсатилди. Шунингдек, бу ҳолатда углерод (IV) оксиди суюқ ҳолат энтропиясини акс эттиради.



7-расм. CaNaA₁ цеолитида 303 К ҳароратда CO₂ адсорбция дифференциал иссиқлиги (а), изотермаси (Δ-эксперимент қийматлари, ▲ -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б) ва дифференциал энтропияси (в).

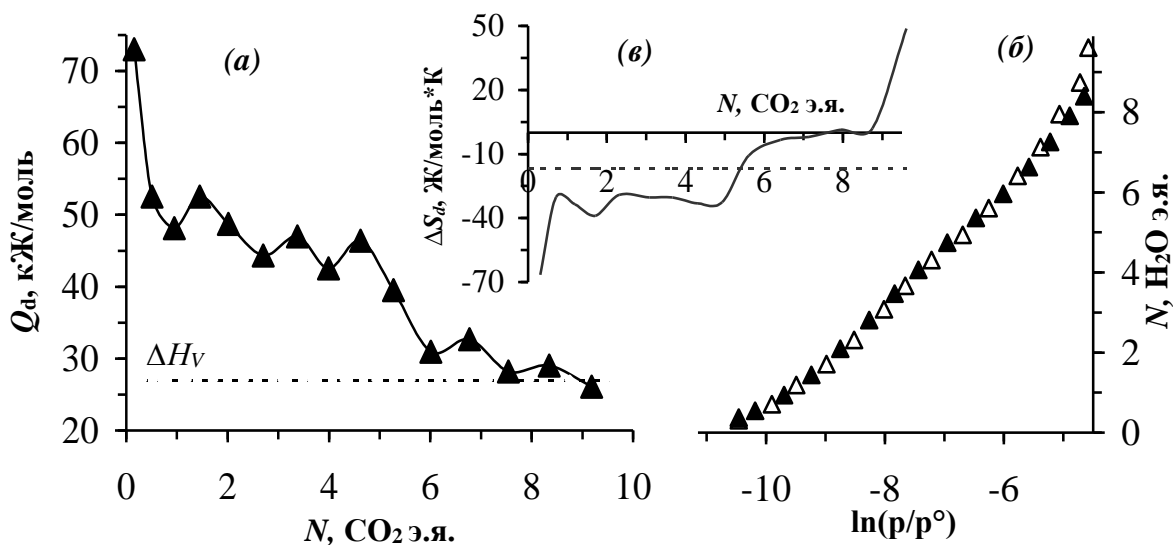
Адсорбция $N=1.50$ CO₂/э.я. дан аста секинлик билан ошиб бориб 7.65 CO₂/э.я.га етганда дифференциал энтропия кичик ўзгаришлар билан боради ва кейин аста секинлик билан углерод (IV) оксиди газ ҳолатига энтропия кўрсаткичларини тавсифлайди. CaNaA₁ цеолитига ўртача интеграл энтропия -16,78 Дж/моль* К ни ташкил этади, бу эса адсорбцияланган углерод (IV) оксиди молекулалари ҳаракатланиши суюқ ҳолатидаги углерод (IV) оксиди дан анча юқори эканлигини кўрсатади.

CaNaA₂ цеолитига углерод (IV) оксиди газ адсорбцияси. CaNaA₂ цеолитига углерод (IV) оксидининг адсорбция иссиқлиги, $Q_d \sim 73,02$ кЖ/моль дан бошланади, бунда адсорбция $N=0,15$ CO₂ э.я. бўлиб кейинчалик 48,12 кЖ/моль гача пасаяди ва адсорбция $N=0,94$ CO₂ э.я.ни ташкил этади. Бунда углерод (IV) оксиди S_{III} бўшлиқдаги Ca⁺² катионларига сорбцияланади. Адсорбция $N=7,54$ CO₂/э.я.дан 9,18 CO₂/э.я. бўлганда дифференциал иссиқлиги кичик тўлқинсимон кўринишида боради ва 28,40 дан 26,08 кЖ/моль гача ўзгариб туради ва конденсация иссиқлигигача пасайиши билан боради. Дифференциал адсорбция иссиқликлари тўлқинсимон кўринишда бўлиб 6 та босқичга бўлинади: (I) 0.15 дан 0.94 CO₂/CO₂/э.я.гача (0.79 CO₂/CO₂/э.я.), (II) 0.94 дан 2.69 CO₂/CO₂/э.я.гача (1.75 CO₂/CO₂/э.я.), (III) 2.69 дан 3.99 CO₂/CO₂/э.я.гача (1.3 CO₂/CO₂/э.я.), (IV) 3.99 дан 6.09 CO₂/CO₂/э.я. гача(2.1 CO₂/CO₂/э.я.), (V) 6.09 дан 7.54 CO₂/CO₂/э.я. (1.49 CO₂/CO₂/э.я.) ва (VI) 7.54 дан 9.18 CO₂/CO₂/э.я. (1.64 CO₂/CO₂/э.я.). Ca₄Na₄A цеолитига жами бўлиб 9,18 CO₂/э.я. углерод (IV) оксиди газининг молекуласи адсорбцияланади.

CaNaA₂ цеолитига углерод (IV) оксидининг адсорбция изотермаси икки ҳадли микровоакларнинг тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида (МХТН) қайта тавсифланди (8(б)-расм).

$$N=6,905\exp[(A/21,28)^5]+4,188\exp[(A/12,17)^5]$$

Дастлабки углерод (IV) оксиди молекуласи адсорбция $N=0.31-0.70$ CO₂/э.я. ни ташкил этади, бунда дифференциал ҳолат энтропия адсорбцияси -66,62 Ж/моль*К дан -30,15 Ж/моль*К га кўтарилиши кузатилади (8(в)-расм). Шунингдек, бу ҳолатда углерод (IV) оксиди суюқ ҳолат энтропиясини акс эттиради. Адсорбция $N=0.70$ CO₂/э.я. дан аста секинлик билан тўлқинсимон кўринишда дифференциал энтропия кичик ўзгаришлар билан боради.



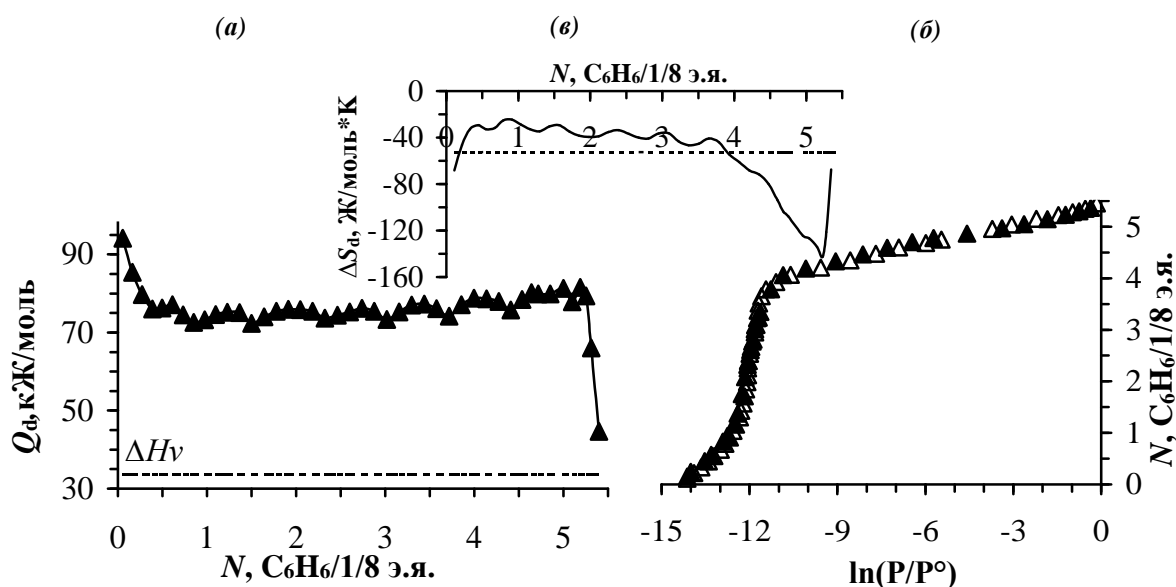
8-расм. CaNaA₂ цеолитида 303 К ҳароратда CO₂ адсорбция дифференциал иссиқлиги (a), изотермаси (Δ -эксперимент қийматлари, \blacktriangle -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б) ва энтропияси (в).

Кўтарилиб боради ва кейин аста секинлик билан углерод (IV) оксиди газ ҳолатига энтропия кўрсаткичларини тавсифлайди. CaNaA₂ цеолитига углерод (IV) оксид адсорбциясининг ўртача интеграл энтропияси -16,60 Ж/моль*К дан иборат бўлади.

Диссертациянинг «**NaLSX ва LiLSX типдаги цеолитларда бензол адсорбцияси қонуниятлари**» деб номланган тўртинчи бобида NaLSX ва LiLSX цеолитларига бензол адсорбцияси изотермаси, дифференциал иссиқлиги (Q_d), энтропияси (S_d) ва термокинетикаси (τ) батафсил ёритилган.

NaLSX цеолитига бензол адсорбцияси. Бензол адсорбцияси барқарор дифференциал иссиқлиги иссиқлик конденсациясидан $\sim 2,5$ баровар юқоридир (расм-9(a)). Адсорбция дифференциал иссиқлигининг ўзгариши ўзига хос хусусиятларга эга. Дифференциал иссиқлик 107,06 кЖ/мольдан бошланиб 82,5 кЖ/мольга кескин пасаяда, бу ерда адсорбция 0.04-0.2 C₆H₆/1/8 эя оралиғи бўлади. Битта молекула бензол адсорбцияланиши учун адсорбция иссиқлиги 82,11 кЖ/мольгача ($N=1$ C₆H₆/1/8 эя) ўзгаради. 82.11 кЖ/моль домийлик дифференциал иссиқлиги биринчи ва тўртинчи молекула бензол сорбцияланишида максимал даражадан ўтиб, адсорбция 1,0 C₆H₆/1/8 эя ва 4,0 C₆H₆/1/8 эя.лар билан ифодаланди. Бундан ташқари, адсорбция

иссиқлиги тўлиқсимон кўринишдаги чизиклар $Q_d=84.20$ кЖ/моль $N=1.5$ $C_6H_6/1/8$ эя.га, сўнгра максимал қиймати эса $N=2.5$ $C_6H_6/1/8$ эя.да $Q_d=85$ кЖ/моль боради. Адсорбция 1.5 $C_6H_6/1/8$ эя.дан 4 $C_6H_6/1/8$ эя. оралиқларида адсорбат-адсорбатларнинг ўзаро таъсирлашиши, иккинчидан тўртинчигача бўлган бензол молекулаларнинг бўшлиққа киришида умумий энергияга ҳиссаси туфайли адсорбция иссиқлигининг ошишига олиб келади. Тўртта C_6H_6/Na^+ комплекслари жойлашуви тетраэдр шаклида бўлиб, бундай кластерлар супербўшлиқларнинг деярли барча бўш жойларини тўлдиради. Бешинчи бензол молекуласининг киришида иссиқлик тўлқинсимон чизикли кўринишида бўлади ва адсорбция $N=4.86$ $C_6H_6/1/8$ эя. дан ўтгандан сўнг иссиқлик кескин пасайиб кетади.



9-расм. 303 К ҳароратда NaLSX цеолитига бензол адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а), изотермаси (б) ва энтропияси (в).

Тажриба натижаларидан олинган адсорбция изотермалари қийматларини микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси (МХТН)нинг уч ҳадли тенгламаси ёрдамида тавсифланди (9(б)):

$$N = 2,67 \exp[-(A/32,07)^{10}] + 1,79 \exp[-(A/27,98)^{18}] + 0,74 \exp[-(A/10,21)^1],$$

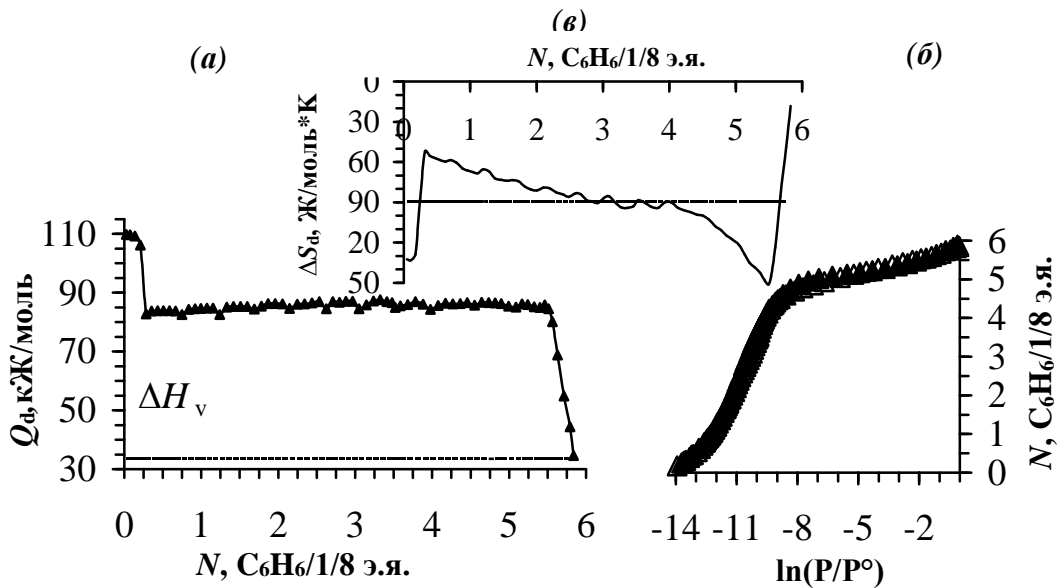
N – микроғовакларда адсорбция $C_6H_6/1/8$ эя, $A = RT \ln(P^0/P)$ – адсорбция энергияси, кЖ/моль.

9(в)-расмда NaLSX цеолитида бензол адсорбцияси дифференциал энтропияси келтирилган.

Адсорбция дифференциал энтропияси дастлаб $-90,7$ Ж/моль*К бошланади ва бунда адсорбция $N= 0,094$ $C_6H_6/1/8$ эя.ни ташкил этади. Ундан кейин эса энтропия кўтарилиб боради ва $-47,4$ Ж/моль*К гача аста секинлик билан кўтарилади, адсорбция энтропия чизиклари поғонали кўринишда пасайиб боради, адсорбция 4 $C_6H_6/1/8$ эя.га етганида $-72,9$ Ж/моль*Кни ташкил этади ва сўнгра кескин $-124,47$ Ж/моль*К гача пасайиши кузатилади. 0.3 молекула бензол буғлари адсорбциясида S_{III} бўшлиқдаги кириш ойнага яқин бўлган катионларга адсорбцияланади. Адсорбция $N=0,31$ $C_6H_6/1/8$ эя.дан сўнг аста секинлик билан тўлқинсимон чизик кўринишида адсорбция дифференциал энтропияси пасайиб боради $N \sim 2,25$ $C_6H_6/1/8$ эя.гача ўртача

интеграл энтропия чизигидан пастга тушади. Ўртача интеграл энтропия - 73,68 Ж/моль*К ни ташкил этади.

LiLSX цеолитига бензол адсорбцияси. Дастлаб Q_d чизиги ~ 110 кДж/мольдан бошланиб, 0,29 $C_6H_6/1/8$ э.я.га етганда 83 кЖ/мольни ташкил қилади. Сўнг Q_d адсорбция 0,3 дан 1,2 $C_6H_6/1/8$ э.я. ораликларида 82,76 дан 82,58 кЖ/моль бўлиб, икки босқични ташкил қилади. Кейинчалик адсорбция $N=1,24$ дан 5,24 $C_6H_6/1/8$ э.я. оралиғида 4,0 га тенг бўлган аниқ шаклланиш билан бориб, Q_d мос равишда 82,58 дан 85,92 кЖ/мольгача ўзгариб туради. Охирги қисмда $N=5,4$ дан 5,83 $C_6H_6/1/8$ э.я. гача боради. Калориметрик маълумотлар, эгри чизикдаги махсус нукталарга мувофиқ 12 та қисмга бўлинган: 0-0,29 (I қисм), 0,29-0,74 (II), 0,74 -1,23 (III), 1,23-1,7 (IV) 1,7-2,1(V), 2,1-2,7(VI), 2,7-3(VII), 3-3,5 (VIII), 3,5- 4 (IX), 4-4,5 (X), 4,5-5.24 (XI), эгри чизик билан борадиган 5,24-5,83 $C_6H_6/1/8$ э.я. оралиғида яқунланади. Жами LiLSX цеолитининг ҳар бир супербўшлиғида (1/8 э.я.) 5,83 $C_6H_6/1/8$ э.я. ни адсорбциялайди. Юқори энергия билан бориши ($N=0,29$ $C_6H_6/1/8$ э.я.гача) супербўшлиқларда жойлашган S_{III} позициядаги Li^+ га адсорбцияланади. Ушбу позициялар адсорбцияланаётган молекулалар учун қулайроқ жойлашган ва шунинг учун 110 кДж/мольга тенг юқори энергия билан боради.



10-расм. 303 К ҳароратда LiLSX цеолитига бензол адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а), изотермаси (Δ -эксперимент қийматлари, ▲ -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б) ва энтропияси (в).

10(б)-расмда 303К да LiLSX да бензол адсорбция изотермаси келтирилган. Адсорбция изотерма микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси уч ҳадли тенгламаси ёрдамида қайта тасвирланган:

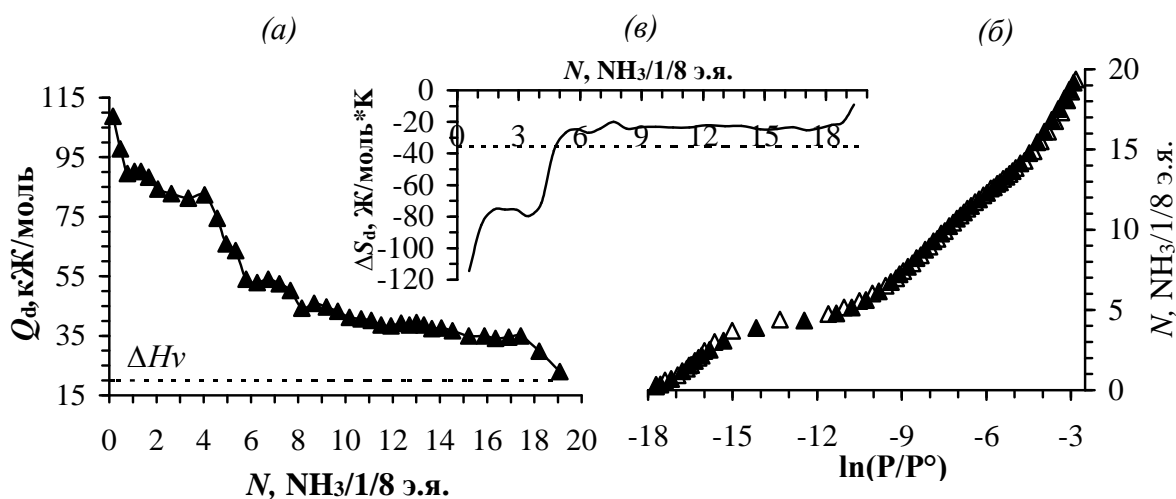
$$N = 1,669 \exp[-(A/32,27)^{10}] + 3,257 \exp[-(A/27,07)^{10}] + 0,982 \exp[-(A/9,06)^1].$$

Барча ΔS_d эгри чизиклари суюқ энтропия чизигидан пастда жойлашган (10(в)-расм). Адсорбция дифференциал иссиқликларининг эгри чизигига мувофиқ, LiLSX-да бензол адсорбциясининг энтропияси -130 Ж/моль*К дан бошланиб, 0,31 $C_6H_6/1/8$ э.я. да -52 ж/мол*К га кўтарилади, кейин секинлик

билан тўлқинли кўринишда $5,5 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8$ э.я. гача камайиб боради ва шундан сўнг цеолит бензол билан тўйингунга мусбат қийматга кескин яқинлашади. Интеграл энтропия сууқ бензол энтропиясидан сезиларли даражада паст ва кристалл бензол энтропиясига яқин бўлади. Ушбу ҳолат LiLSX- цеолитидаги бензол молекулаларининг ҳолати қаттиқ ҳолатга яқин эканлигини кўрсатади. Ўртача интеграл энтропия $-88,31 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ ни ташкил қилади.

Диссертациянинг «**NaLSX ва LiLSX типидagi цеолитларда аммиак адсорбцияси қонуниятлари**» деб номланган бешинчи бобида NaLSX ва LiLSX цеолитларида аммиак адсорбцияси изотермаси, дифференциал иссиқлиги (Q_d), энтропияси (S_d) ва термокинетикаси (τ) батафсил ёритилган.

NaLSX цеолитига аммиак адсорбцияси. NaLSX цеолити таркибида $\text{Si/Al}=1:1$ нисбатда бўлади. цеолит таркибидаги катионларнинг тақсимланиши қуйидагича: S_I позициянинг $1/8$ элементар ячейка ($1/8$ эя) сида 4 та катион (кубооктаэдр ва гексагонал призма билан боғланган олти бурчакли ҳалқаларда), S_{II} позиция $1/8$ эя.сида 4 та катион (кубооктаэдрлар ва катта бўшлиқларни боғлайдиган олти бурчакли ҳалқаларда) ва қолган 4 та катионлар S_{III} позициянинг $1/8$ эя.сида жойлашади (катта бўшлиқнинг тўрт аъзоли ҳалқаларида). Супербўшлиқларнинг $1/8$ эя.сида 12 катионлар ёки ҳисоб китобларга кўра элементар ячейкада жами 96 та катион бор. Таркибдан кўриниб турибдики, цеолитлар жуда юқори зичликка эга.



11-расм. 303 К ҳароратда NaLSX цеолитига аммиак газиларининг адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (a), изотермаси (b) ва дифференциал молли энтропияси (c).

Адсорбция иссиқлиги эгри чизиғининг поғонасимон шаклга пасайиб боради ва 4 асосий фрагментга ажратилади: 0-3 (I фрагмент), 3-7 (II), 7-15 (III) ва 15-18 NH₃/(1/8) э.я. (IV). Биринчи юқори энергияли фрагмент (0-4 NH₃/(1/8) э.я.) 106,4 кЖ/мол дан 80,20 кЖ/мол гача ўзгарувчан иссиқлик билан Q_d эгри чизиғида S_{III} бўшлиқдаги катионларга аммиакнинг адсорбцияланиши билан боғлиқ. Бу бўшлиқдаги энг қулай катионлар, чунки улар ҳосил қилувчи бўшлиқнинг 2-4 кислород атомлари билан боғланган ва шунинг учун адсорбция юқори иссиқлик билан бориб, 2 NH₃/1/8 э.я. гача давом этади. Шунинг учун тахмин қилиш мумкинки, кислотали марказлари H⁺ да аммиакнинг адсорбцияланиши, 1:2 нисбатда бўлади, кейин протонлар

сонининг яримига ва 1 га тенг бўлади. S_{III} позициядаги катионларнинг умумий сони $1+3=4$ бўлади, ушбу ҳолатдаги катионлар сонининг кристаллографик жиҳатдан аниқланган қийматига мос келади. Дастлабки молекула аммиак адсорбциясида 106,4 кЖ/моль иссиқлик ажралиб чиқади.

Тажриба натижаларидан олинган адсорбция изотермалари қийматларини микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси (МХТН)нинг уч ҳадли тенгламаси ёрдамида тавсифланди (11(б)-расм):

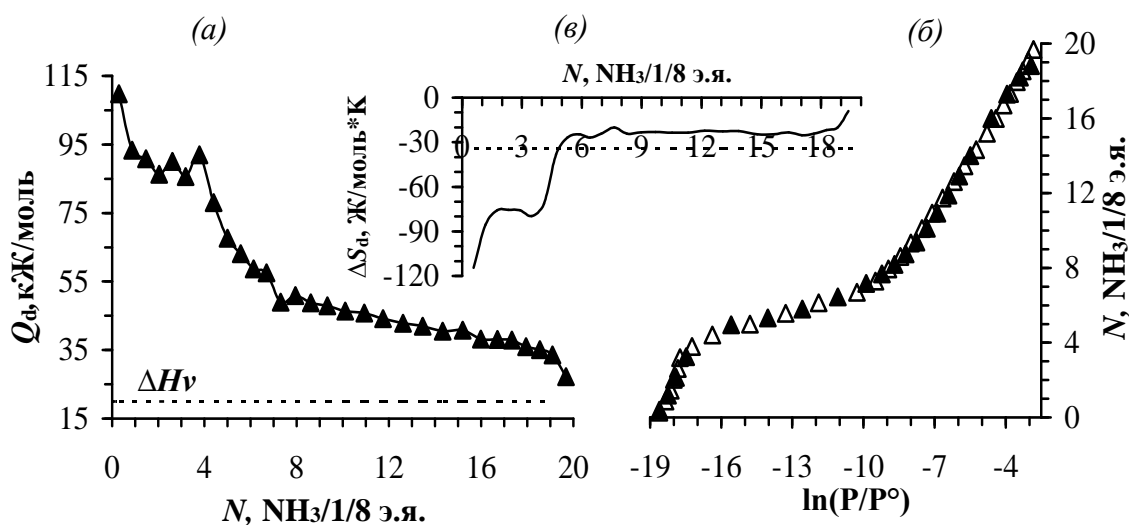
$$N = 3,33 \exp[-(A/43,09)^{22}] + 12,32 \exp[-(A/22,71)^3] + 3,26 \exp[-(A/10,2)^3],$$

N – микроғовакларда адсорбция $NH_3/1/8$ эя, $A = RT \ln(P^0/P)$ – адсорбция энергияси, кЖ/моль. NaLSX цеолити аммиак тизими биринчи даражаси учун тенгламанинг параметрлари: $N_{01} = 3.33 NH_3/1/8$ эя, $E_{01} = 43.09$ кЖ/моль ва $n_1=22$; иккинчи даража учун $N_{02} = 12,32 NH_3/1/8$ эя, $E_{02} = 22,71$ кЖ/моль ва $n_2 = 3$; ва учинчи даража учун $N_{03} = 3.26 NH_3/1/8$ эя, $E_{03} = 10.2$ кЖ/моль ва $n_3 = 3$.

Аммиакнинг моляр дифференциал энтропияси NaLSX бўйича суяқ аммиак энтропиясидан анча паст бўлади (11(в)-расм). Бу эса цеолит бўшлиқларида аммиакнинг ҳаракатчанлигини кучли чекланганлигини кўрсатади. Дастлабки энтропия ~ 140 Ж/моль*К га етади, бу эса қаттиқ аммиакнинг энтропияси $-64,5$ Ж/моль*К бўлганлигини ҳисобга олсак, аммиакни цеолит ғовакларида кучли локализацияланганлигини кўрсатади ва бу ерда аммиакнинг адсорбцияси 5,61 $NH_3/1/8$ эя.га тенг бўлади. Адсорбция кўрсаткичи $N=18 NH_3/1/8$ эя. дан юқори бўлганидан кейин интеграл энтропиянинг ўртача чизиқларидан аста-секин ортиб боради ва 0 кўрсаткичига яқинлашади. β -бўшлиқлар стандарт шароитда аммиак молекулалари учун мавжуд эмас. S_{III} позициядаги Na^+ катионлар супербўшлиқларда тўрт ўлчамли $(NH_3)_4/Na^+$ комплекслар ҳосил қилади.

LiLSX цеолитига аммиак адсорбцияси. LiLSX да аммиак адсорбцияси (12(a)-расм) иссиқлик 1010 кЖ/мол дан бошланади ва 1,21 $NH_3/1/8$ эя. да 91 кЖ/мольга камаяди, сўнгра иккита босқич 1.21-3.15 ва 3.15-5.10 $NH_3/1/8$ эя.ни ҳосил қилиб, улар оралиқлари 1,95 $NH_3/1/8$ эя. ни ташкил қилади. Калориметрик маълумотларга кўра Q_d эгри чизиғи 3 қисмга бўлинади: 0,13-3,15; 3.15-7.39; 7.39-19.14 $NH_3/1/8$ эя.. LiLSX цеолити супербўшлиғида ёки 1/8 эя.га 19.14 молекула аммиак адсорбцияланади. Сўнг иссиқлик кескин пасайиб, 54,8 кЖ/моль (5,8-7,4 $NH_3/1/8$ эя.)га камаяди. Иккинчи қисмда 3.15-7.39 $NH_3/1/8$ эя. оралиқларида S_{III} бўшлиқдаги Li^+ катионларида аммиак адсорбцияланади, бу 4 аъзоли кислород халқаларида жойлашган. S_{III} позицияда Li^+ катионларининг ҳосил бўлиши S_I позициядаги катионларнинг миграцияси билан боғлиқ. Литий катионларининг миграцияси фаоллашган жараён бўлиб, шунинг натижасида аммиак адсорбцияси иссиқлиги катионларнинг бевосита супербўшлиқларда нисбатан сезиларли даражада паст бўлади. S_{II} позициядаги литий катионлари олти аъзодан иборат кислород халқасига ботикроқ ҳолатда жойлашган бўлади. Учунчи қисмда иссиқлик 55 дан 35 кЖ/молгача пасайиб боради ва сўнгра аммиак конденсация иссиқлигига тушади. Бу ерда аммиак S_{II} позиция учун 12 $NH_3/1/8$ эя.ни

ташқил қилади. Агар 1/8 э.я. учун тўртта Li^+ катион жойлашганлигини ҳисобга олсак, ҳар бир марказда 3 та аммиак молекуласи мавжуд.



12-расм. 303 К ҳароратда LiLSX цеолитига аммиак газларининг адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (а), изотермаси (б) ва дифференциал молли энтропияси (в).

Изотерма микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясининг уч ҳадли тенгламаси ёрдамида тавсифланади (12(б)–расм):

$$N = 5,014 \exp[-(A/43,11)^{22}] + 10,827 \exp[-(A/22,01)^3 + 4,583 \exp[-(A/11,53)^3]]$$

Аммиакнинг LiLSX да дифференциал энтропияси (12(в)–расм) суяқ ҳолатдаги аммиак энтропиясидан сезиларли даражада паст бўлади. Бу ҳолат аммиакнинг ҳаракатчанлиги цеолит бўшлиқларида кучли даражада чекланишини кўрсатади. LiLSX цеолитга аммиак бир хил миқдорда, бироқ турли хил даражадаги куч билан адсорбцияланади. β -бўшлиқларга аммиак молекулалари кириши мумкин эмас. S_{II} бўшлиқдаги Li катионлари супербўшлиқда тўрт ўлчамли $(\text{NH}_3)_4/\text{Li}$ комплексларни ҳосил қилади. Бўшлиқларда аммиак ҳаракатчанлиги суяқ аммиака нисбатан паст ҳисобланади.

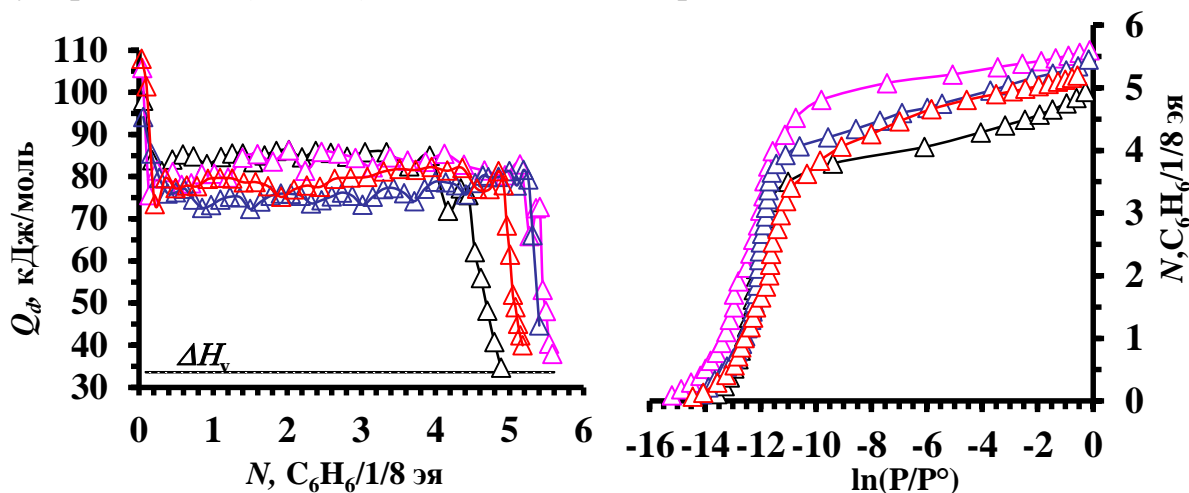
Диссертациянинг «**X ва Y цеолитларининг солиштирма адсорбция қонуниятлари**» деб номланган олтинчи бобида X ва Y типли цеолитларда бензол ва аммиак адсорбцияси изотермаси, дифференциал иссиқлиги (Q_d), энтропияси (S_d) ва термокинетикаси (τ) солиштирма тадқиқ қилинган.

X ва Y цеолитларида бензол адсорбцияси. 13(a)-расмда 303 К да NaX, NaY, LiX ва LiY цеолитларида бензол адсорбцияси келтирилган.

NaX цеолити (13a-(1)-расм) учун бензол адсорбцияси 9 та қисмда боради: 0 – 0.31 (I қисм), 0.31 – 0.91 (II), 0.91 – 1.54 (III), 1.54 – 2.2 (IV), 2.2 – 2.8 (V), 2.8 – 3.64 (VI), 3.64 – 4.17 (VII) ва 4.17 – 4.53 (VIII) 4.53 – 4.88 (IX) $\text{C}_6\text{H}_6/(1/8)$ э.я. Жами ҳар бир 1/8 э.я.да ёки суперлабўшлиқларда 4.88 $\text{C}_6\text{H}_6/(1/8)$ э.я. бензол сорбцияланади.

NaY цеолити (13a-(2)-расм) бензол сорбциясига келсак 5 қисмда боради: 0 – 0.14 (I қисм), 0.14 – 1.20 (II), 1.20 – 2.24 (III), 2.24 – 3.15 (I'), 3.15 – 3.87 (IV), 3.87 – 4.94 (V), 4.94 – 5.27 (IV') ва 5.27 – 5.58 (V) $\text{C}_6\text{H}_6/(1/8)$ э.я.

Тадқиқотда ишлатилган LiX намунаси Si/Al = 2.43 нисбатда бўлади (13a-(3)-расм). Жами 10 қисмга ажралади: 0 – 0.39 (I қисм), 0.39 – 0.85 (II), 0.85 – 1.5 (III), 1.5 – 2.32 (IV), 2.32 - 3.01 (V), 3.01 - 3.72 (VI), 3.72-4.41 (VII) ва 4.41 – 4.85(VIII), 4.85-5.1(IX) , 5.1-5.4 (X) C₆H₆/1/8 э.я. Ҳар бир супербўшлиқда (1/8 э.я.) 5.4 C₆H₆/1/8 э.я. сорбциялайди.



13-расм. 1- Δ – NaX, 2- Δ – NaY, 3- Δ – LiX; 4 - Δ – LiY цеолитларида бензол адсорбция дифференциал иссиқлиги (а) ва изотермаси (б)

Q_d тўлқинли эгри чизикларига мувофиқ куйидаги бўлимларга ажратиш мумкин: 0,78-1,41; 1,41-1,92; 1,92-2,44; 2,44-3,08; 3,08-3,73; 3,73-4,36 ва 4,36-5,00 C₆H₆/1/8 э.я.. Эгри чизик 5,00-5,18 C₆H₆/1/8 э.я. оралиқларида кичик қисмларда ажралиши билан тугайди. Жами ҳар бир 1/8 э.я.да ёки суперлабўшлиқларда 5,18 бензол молекуласи адсорбцияланади (13a-(4)-расм).

NaX (13б-(1)-расм), NaY (13б-(2)-расм), LiX (13б(3)-расм) ва LiY (13б(4)-расм) цеолитларида бензол адсорбцияси изотермаси микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясининг уч ҳадли тенгламаси ёрдамида тавсифланди:

$$N=2,861\exp[-(A/31,54)^{15}]+1,01\exp[-(A/31,07)^{39}]+1,1\exp[-(A/10,24)^1] \quad (1)$$

$$N=1,882\exp[-(A/34,36)^{10}]+3,103\exp[-(A/31,10)^{15}]+0,633\exp[-(A/12,21)^1] \quad (2)$$

$$N=2,441\exp[-(A/31,86)^{10}]+1953\exp[-(A/30,41)^{35}]+1033\exp[-(A/14,61)^1] \quad (3)$$

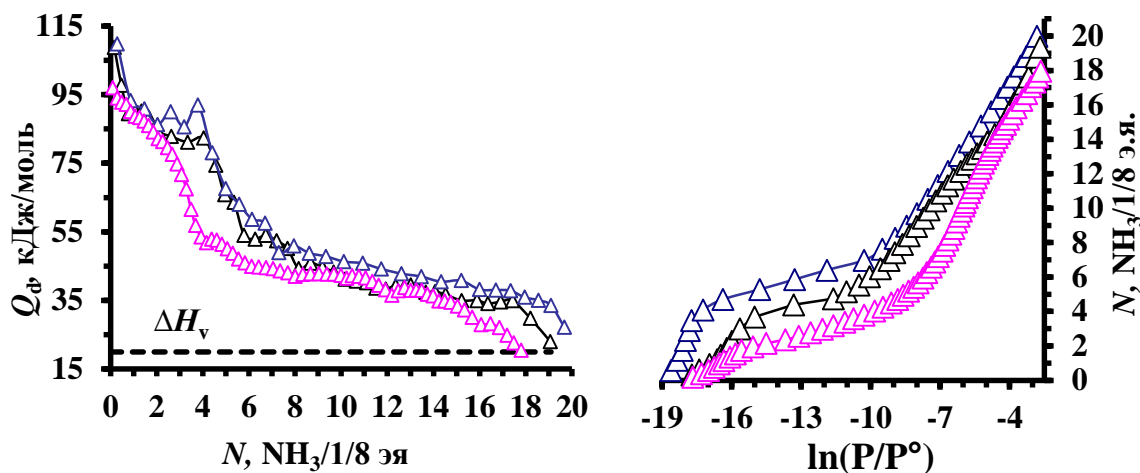
$$N=3,641\exp[-(A/29,90)^7]+1,064\exp[-(A/25)^{15}]+0,584\exp[-(A/7,65)^1] \quad (4)$$

X ва Y цеолитларида аммиак адсорбцияси. 14a-(1)-расмда 303 Кда NaX цеолитида аммиак адсорбцияси келтирилган. Адсорбция дифференциал иссиқлиги чизиклари жами 4 та қисмга бўлинади: 0–4.0 (I қисм), 4.0 – 8.0 (II), 8.0 – 16.0 (III), 16.0 ва 19.7 (IV) NH₃/1/8 э.я.

14a-(2)-расмда 303 Кда LiX цеолитида аммиак адсорбцияси келтирилган. Адсорбция дифференциал иссиқлиги чизиклари жами 3 та қисмга бўлинади: 0 – 3.19 (I қисм), 3.19 – 7.3 (II), 7.3- 19.68 NH₃/(1/8) э.я. (III).

14a-(3)-расмда 303 Кда LiY цеолитида аммиак адсорбцияси келтирилган. Цеолит супербўшлиғида ёки 1/8 э.я. да катионлар сони 6,87 та ни ташкил қилади. Адсорбция дифференциал иссиқлиги чизиклари жами 4 та қисмга бўлинади: 0–4.0 (I қисм), 4.0 – 8.0 (II), 8.0 – 16.0 (III), 16.0 и 18.7 (IV) NH₃/1/8 э.я.

NaX (14б-(1)-расм), LiX (14б-(3)-расм) ва LiY (14б-(4)-расм) цеолитларида аммиак адсорбцияси изотермаси микровоакларнинг хажмий тўйиниш назариясининг уч ҳадли тенгламаси ёрдамида тавсифланди:



14-расм. Дифференциальные теплоты (а) и изотерми (б) адсорбции аммиака в цеолитах: 1-Δ-NaX, 2-Δ-LiX; 3-Δ-LiY.

$$N=4,6 \exp[-(A/41,57)^{15}]+9,9 \exp[-(A/21,75)^4]+9,06 \exp[-(A/9,03)^3] \quad (1)$$

$$N=4,7 \exp[-(A/45,40)^{30}]+4,7 \exp[-(A/27,83)^3]+10,6 \exp[-(A/15,36)^3] \quad (2)$$

$$N=2,5 \exp[-(A/41,66)^{14}]+5,3 \exp[-(A/23,29)^4]+11,4 \exp[-(A/13,84)^3] \quad (3)$$

ХУЛОСА

Диссертацияси ишини бажаришда олинган асосий илмий натижалари қуйидагилар ҳисобланади:

1. Илк марта микрокалориметрик усулда CaA₁, CaA₂, CaNaA₁ ва CaNaA₂ цеолитларида сув ва углерод (IV) оксиди, LiLSX, NaLSX, NaX, LiX, NaY ва LiY цеолитларида аммиак ва бензол адсорбцияси асосий энергетик (дифференциал иссиқлик, энтропия ва изотерма) хусусиятлари ҳамда адсорбция термокинетикаси (иссиқлик мувозанати) изоҳланди.

2. CaA₁, CaA₂, NaCaA₁ ва NaCaA₂ цеолитларида ҳар бир э.я.сида мос равишда 25 та, 32 та, 34 та ва 27 та сув молекулалари ютилиши CaA₂ ва NaCaA₁ цеолитларининг адсорбцион ҳажми нисбатан юқорилигини кўрсатди.

3. CaA₁, CaA₂, NaCaA₁ ва NaCaA₂ цеолитларида ҳар бир э.я.сида мос равишда 7 та, 7,34 та, 8,7 та ва 9.2 та углерод (IV) оксиди молекулалари адсорбцияланиши NaCaA₁ ва NaCaA₂ цеолитларининг адсорбцион ҳажми нисбатан юқорилигини кўрсатди.

4. Цеолитларда сув адсорбцияланиши дифференциал иссиқлиги поғонасимон кўринишда пасайиб бориши, барча поғоналар CaA₁ ва CaA₂ цеолитлари S_I, S_{II} ва S_{III} бўшлиқларида (H₂O)_n/Ca²⁺, NaCaA₁ ва NaCaA₂ цеолитлари S_I, S_{II} ва S_{III} бўшлиқларида (H₂O)_n/Ca²⁺ ва (H₂O)_n/Na⁺ комплексларини шаклланиши билан изоҳланади.

5. Адсорбциянинг тўйиниш соҳасида энтропия қийматининг нолдан юқори бўлиши углерод (IV) оксидининг цеолит бўшлиқларидаги қарама-

қарши жойлашган S_{III} ва S_I , ҳамда S_{II} ва S_I даги катионларни бир-бири билан туташини ($Me_1O=C=OMe_{II}$) кўрсатди.

6. FAU ва 5A типидagi цеолитларда адсорбция изотермаси уч ва икки ҳадли МХТН тенграмаси билан тўла тавсифланиши кўрсатилди.

7. CaA_1 , CaA_2 , $NaCaA_1$ ва $NaCaA_2$ цеолитлари матричасида адсорбция энтропияси сувнинг қаттиқ ҳолатда бўлишини ва углерод (IV) оксидини бўшлиқлардаги ҳаракатчанлиги стандарт ҳолатдагига нисбатан кам бўлишини кўрсатди.

8. LiLSX, NaLSX цеолити бўшлиқлари тўйиниши учун 5,84 ва 5,16 та бензол молекулалари адсорбция жараёнида иштирок этиши ва иккала цеолитда ҳам супербўшлиқдаги адсорбция иссиқлиги ўртача 82,4 кЖ/мольни ташкил қилиши, цеолит матрицаларида бензол молекулалари мустаҳкам локалланиши ҳамда адсорбция термокинетикаси кўрсатилди.

9. Аммиак адсорбцияси дифференциал иссиқлиги NaLSX цеолитида 4 та фрагмент, LiLSX цеолитида эса 3 фрагментга ажралади. Аммиакнинг адсорбцияси дифференциал иссиқликларида S_{III} позицияда Na^+ катионлари бўлган аммиакнинг моно-комплексларини ҳосил бўлишига мос келадиган 4 та фрагмент ва Li^+ да 3 фрагмент мавжуд, сўнгра S_{III} даги адсорбция жараёни S_{II} позициядаги катионлар билан тўрт ўлчовли комплексларнинг ҳосил бўлиши билан якунланади. S_{II} позициядаги Na^+ ва Li^+ катионлари супербўшлиқларда тўрт ўлчовли $(NH_3)_4/Na^+$, $(NH_3)_4/Li^+$ комплексларини ҳосил қилади.

10. X русумидаги цеолитлар аммиакни, Y русумидаги цеолитлар бензолни яхши сорбциялаши ва каталитик хусусиятлари кўрсатилди.

11. Тадқиқот натижалари адсорбцияга оид янги қонуниятлар яратилишига, табиий газларни қуритишда, олтингугуртли бирикмалардан тозалашда ва сорбцион хусусиятга эга маҳаллий ҳомашёлардан микроғовакли адсорбентлар олишда илмий асос бўлиб хизмат қилади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ 02/30.12.2019.К/Т.35.01 ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ**

**НАМАНГАНСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ И ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

АБДУРАХМОНОВ ЭЛДОР БАРАТОВИЧ

**МЕХАНИЗМЫ АДСОРБЦИИ ПОЛЯРНЫХ, НЕПОЛЯРНЫХ И
КВАДРУПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ
ТИПА FAU И 5A**

02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент – 2020

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована под номером B2020.4.DSc/K93. Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии и в Наманганском инженерно-технологическом институте

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного семинара (www.ionx.uz) и Информационно-образовательном портале «Ziynet» по адресу (www.ziynet.uz)

Научный консультант:

Эргашев Ойбек Каримович
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Гуро Виталий Павлович
доктор химических наук, профессор

Акбаров Хамдам Икромович
доктор химических наук, профессор

Адизов Бобиржон Замирович
доктор технических наук

Ведущая организация:
институт

Ташкентский химико-технологический

Защита состоится «11» декабря 2020 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc 02/30.12.2019.К/Т.35.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanruz@mail.ru

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № 23, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а). Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90.

Автореферат диссертации разослан «27» ноября 2020 года
(реестр протокола рассылки № 23 от «27» ноября 2020 года.

Б.С.Закиров
Председатель научного совета по присуждению
ученой степени, д.х.н., проф.

Д.С.Салиханова
Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученой степени, д.т.н., проф.

С.А.Абдурахимов
Председатель Научного семинара
при научном совете по присуждению
ученой степени, д.т.н., проф.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире при производстве экологически чистых топливных материалов из природного газа и нефти, содержащиеся в их составе вредные соединения отрицательно влияют на технологические процессы и качество продуктов. В процессах сушки природных газов, при получении топлив, соответствующих стандартам Евро 5 очистка от азот- и серу-содержащих соединений является важным. Этот процесс осуществляется при помощи цеолитов типа 5A и FAU. Поэтому синтез микропористых адсорбентов с высокой сорбционной способностью и достижение новых научных и практических результатов имеет важное значение.

На сегодняшний день при разработке технологии производства микропористых адсорбентов для адсорбционных процессов необходимо обосновать следующие научные решения: выбор подходящего сорбционного местного сырья для синтеза синтетических цеолитов типа 5A и FAU; определение кристаллической структуры, образование ионно-молекулярного комплекса путем сорбции полярных, неполярных и квадрупольных молекул на полученные микропористые адсорбенты; изучение количества, расположения и миграции катионов активных центров в микропорах; необходимость определения полного молекулярного механизма сорбционных процессов адсорбентов.

В республике интенсивное развитие химической промышленности, создание новых производственных мощностей приводит к увеличению видов и объемов продуктов, в частности, достигнуты научные и практические результаты в направлении развития технологий производства микропористых адсорбентов на основе местных сырьевых ресурсов. В третьем направлении Стратегии действий дальнейшего развития Республики Узбекистан намечены задачи «...развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов»³. В этом направлении, в частности, синтез микропористых адсорбентов с высокой сорбционной способностью и их применение в нефте-газовой промышленности на сегодняшний день является важным.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных в указах Президента Республики Узбекистан ПП-4805 от 12 августа 2017 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям «Химия» и «Биология»», УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах», ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной

³Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах»

привлекательности химической промышленности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII «Химия, химическая технология и нанотехнология».

Обзор зарубежных исследований по теме диссертации². В ведущих научных центрах и высших учебных заведениях мира ведутся исследования по изучению состава микропористых адсорбентов, расширения их типов и улучшения сорбционных свойств, в частности, Nanjing Tech University (Jiangsu, China), Университет имени проф. Ассен Златарова (Болгария); Institute for Mineralogy-Leibniz University Hannover (Германия), Ишимбаевский специализированный химический завод катализаторов (Россия), The Institute of Chemical Technology (Испания) и Институт общей и неорганической химии (Узбекистан).

В мире получены ряд научных результатов в направлении синтеза и изучения свойств микропористых адсорбентов, в частности, синтезирован цеолит А гидротермальным методом (Central South University, Hunan); синтезированы цеолиты (ITQ-37) с дополнительной суперполостью (The Institute of Chemical Technology, Испания); синтезированы цеолиты с малыми порами (Center for Surface Chemistry and Catalysis, Belgium), проведен синтез, изучено строение и классифицированы синтетические цеолиты (Prof. Dr. Assen Zlatarov University (Bourgas, Bulgaria)); изучена адсорбция CO₂ в цеолитах (University of L'Aquila, Italy); синтезирован цеолит типа Y и определены адсорбционные свойства (Международный исследовательский институт, Франция); получены простым методом высокодисперсные виды цеолитов типа А из местного сырья (Институт физической и органической химии, Грузия).

В мире проводятся исследования адсорбционных процессов полярных, неполярных, квадрупольных и ароматических молекул, по определению механизма и термодинамических функций, в том числе, по следующим приоритетным направлениям: синтез микропористых адсорбентов; усовершенствование их состава; синтез синтетических цеолитов и определение их адсорбционных свойств; усиление селективности их поглощающих свойств за счет обмена катионов в составе цеолитов А, X, Y и LSX типов.

Степень изученности проблемы. Проводимые в мире исследования, в основном, направлены на изучение структуры цеолитов и расположению катионов в них. Сведений по изучению механизма и термодинамических функций процесса адсорбции молекул воды, двуокиси углерода, бензола и аммиака встречаются мало.

Из зарубежных ученых М.М.Дубинин (1960-1980 гг.) впервые калориметрическим методом определил адсорбцию молекул воды цеолитами CaA; итальянские ученые G. Martra, S. Coluccia и другие (1999 г.) ИК-

спектроскопически изучил адсорбцию аммиака и бензола цеолитами NaX и NaY; Jian Jiao, Wei Wang (2005) методом ЯМР исследовали адсорбцию аммиака цеолитами типа Y; Anett Kondor, András Dalloslap (2014), Huimin Zheng, Liang Zhao (2015) методом газо-жидкостной хроматографии изучили адсорбцию моно- и диароматических соединений фожазитами.

В Узбекистане процессы адсорбции различных сорбатов на высоковакуумной установке Ангренским углем и глинистыми минералами изучали А.А.Агзамходжаев, С.С.Хамраев, С.З.Муминов, И.Д.Эшметов, Д.С.Салиханова Ш.А.Кулдашева, а гибридными наноконпозиционными материалами изучены Х.И.Акбаровым и А.Ю.Яркуловым. В нашей стране под руководством проф. Г.У.Рахматкариева создана научная школа по изучению механизма и термодинамических функций адсорбционных процессов различных адсорбатов на цеолитах А, X, Y ва LSX типов, глинистых минералах, аэросиле, мусковите, силикалите и рутиле на прецизионной адсорбционно-калориметрической установке, продолжателями данных исследований являются О.К.Эргашев, Ф.Г.Рахматкариева, Х.Н.Бахронов, Д.Ж.Жумаева, Й.Ю.Якубов, Г.А.Долиев, Т.Д.Абдулхаев, М.Х.Коххаров. В данной работе исследован механизм адсорбции воды и двуокиси углерода на цеолитах типа А и аммиака, и бензола на цеолитах типа X, Y и LSX.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии по теме фундаментального проекта ФА-Ф7-010 «Энергетика, строение и локализация внедрешеточных ион-молекулярных кластеров в наноструктурированных цеолитах типа фожазит» (2017-2020 гг.), а также Наманганского инженерно-технологического института по теме фундаментального проекта МУ-ФЗ-2017102584 «Механизмы связывания хозяин-гость в молекулярных решётках NaLTA, CaLTA и содалита» (2018-2019 гг.).

Целью исследования является определение изотерм адсорбции полярных, неполярных и квадрупольных молекул в парообразном и газообразном состояниях, дифференциальных теплот, энтропии и термокинетических особенностей адсорбции в синтетических цеолитах типа 5A и FAU.

Задачи исследования:

изучение изотерм адсорбции и полных термодинамических функций газообразного аммиака и парообразного бензола цеолитами NaX, NaY, LiX и LiY прецизионным адсорбционно-калориметрическим методом;

исследование структуры цеолитов типа фожазит, используя в качестве молекулярных щупов молекулы газообразного аммиака и парообразного бензола;

определение положения, конформации, локализации, адсорбции и молекулярных механизмов ион-молекулярных кластеров в матрице фожазитов;

установление закономерностей термокинетики адсорбции, миграции обменных катионов и расчет энергии адсорбции;

исследование изотерм адсорбции и их характеристика на основе уравнений теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Объектами исследования являются адсорбенты - CaA_1 (структура элементарной ячейки: $\text{Ca}_{5,04}\text{Na}_{1,19}(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}$; CaA_2 - $\text{Na}_{1,8}\text{Ca}_5[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$; CaNaA_1 - $\text{Ca}_5\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$; CaNaA_2 - $\text{Ca}_4\text{Na}_4[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$; NaLSX - $\text{Na}_{96}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}$; LiLSX - $\text{Li}_{96}\text{Si}_{96}\text{Al}_{96}\text{O}_{384}$; LiY - $\text{HLi}_{55}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{137}$; LiX - $\text{Li}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$; NaY - $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$; NaX - $\text{H}_6\text{Na}_{80}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$, а также адсорбаты - вода, двуокись углерода, аммиак и бензол.

Предметом исследования является определение состояния, локализации, закономерностей и молекулярного механизма адсорбции ион-молекулярных комплексов в матрице.

Методы исследования. В работе использованы методы химического, физико-химического, калориметрического и дифференциально-термокинетического анализов.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

полные термодинамические характеристики (ΔH , ΔG и ΔS) изотерм адсорбции молекул аммиака и бензола в цеолитах типа FAU, имеющих катионы Na^+ и Li^+ и молекул воды и двуокиси углерода в цеолитах типа 5A, имеющих катионы Ca^{+2} и Na^+ доказаны на основе двух и трех членных математических уравнений;

установлен волнообразный вид теплоты адсорбции молекул аммиака и бензола в цеолитах типа FAU и молекул воды и двуокиси углерода в цеолитах типа 5A;

установлено, что в полости S_{II} синтетических цеолитов FAU теплота адсорбции бензола постоянна;

по количеству адсорбированного газообразного аммиака и парообразного бензола в цеолитах X, Y и LSX типа FAU установлено, что в цеолитах NaX имеются 8, NaY – 7, NaLSX – 12 катионов Na^+ , в цеолитах LiX имеются 10,75, LiY - 6,87 и LiLSX - 12 катионов Li^+ ;

доказана высокая сорбционная способность по воде глинистых минералов CaA_2 по сравнению с цеолитом CaA_1 ;

определено, что в цеолите типа 5A двуокись углерода соединяет противоположно расположенные катионы в полостях S_{III} и S_I , а также S_{II} и S_I ;

доказана миграция катионов Na^+ , Li^+ в цеолитах FAU в процессе адсорбции из полостей гексогональной призмы и содалитовых полостей в суперполости, в цеолитах 5A катионов Ca^{2+} и Na^+ - из содалитовых полостей в суперполости.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

на основе полученных теоретических и экспериментальных исследований механизма адсорбции молекул аммиака и бензола в полости FAU, а также воды и двуокиси углерода в полости 5A появилась возможность получения микропористых адсорбентов из местного сырья;

разработана методика определения механизма адсорбции микрокалориметрическим методом на высоковакуумной адсорбционной установке;

обоснована возможность отделения бензола, молекул различных ароматических углеводородов из нефтяного сырья, полупродуктов и продуктов переработки сырья предприятия ООО «Чиназ НПЗ»;

создана возможность эффективной очистки от различных смесей углеводородов, проведены испытания на ООО «Чиназ НПЗ» для получения высококачественного бензина.

Достоверность полученных результатов исследований обосновывается применением прецизионного адсорбционно-калориметрического метода, современных методов химического и физико-химического анализов.

Научная и практическая значимость результатов исследований.

Научная значимость результатов исследования заключается в развитии теории физической адсорбции, а также проведения необходимых прикладных расчетов аппаратов и процессов сорбционной техники, получения основных термодинамических функций изученных систем.

Практическая значимость результатов исследования заключается в определении механизма адсорбции различных молекул к адсорбентам от начального давления до насыщения, а изучение ион-молекулярных комплексов, образующихся между молекулами сорбата и катионами активных центров, служит для получения новых сорбентов и их применению. Полученные результаты могут быть использованы как справочный материал, а также применяться в учебном процессе в курсах специализации для магистрантов ВУЗов.

Внедрение результатов исследований. На основании научных результатов по определению механизмов адсорбции цеолитов FAU и типа 5A:

данные о полных термодинамических характеристиках (ΔH , ΔG и ΔS) адсорбции в синтетических цеолитах были использованы для определения дифференциальной теплоты и стехиометрических размеров образования координационных соединений в проекте ФА-Ф7-012 «Научные основы синтеза, особенностей и биологических свойств новых смешаннолигандных координационных соединений ряда металлов полифункционального действия» (Справка 4/1255-2609 от 24 ноября 2020 года Академии наук Республики Узбекистан). В результате удалось определить дифференциальную теплоту, стехиометрические размеры координационных соединений;

аналоги синтетических цеолитов типа X и LSX внедрены в предприятии «Чиназ НПЗ» для очистки нефтяного сырья, полупродуктов и продуктов

переработки сырья от бензола, гомологов ароматических углеводородов и серосодержащих соединений (справка АО «Ўзбекнефтмахсулот» от 28 июня 2019 года N 20/11-655). В результате появилась возможность повысить степень очистки в 8-10 раз при переработке нефти от ароматических соединений, их гомологов и других веществ

аналоги синтетических цеолитов типа Y, внедрены в предприятии «Чиназ НПЗ» при получении высокооктанного бензина, соответствующего стандартам Евро-5 (справка АО «Ўзбекнефтмахсулот» от 28 июня 2019 года N 20/11-655). В результате появилась возможность получить бензин, соответствующий стандартам Евро-5.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований доложены и обсуждены на 11, в том числе 3 международных и 8 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 31 научных работ, из них 18 научных статей, в том числе 6 в республиканских и 12 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 198 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, выявлены объекты и предмет исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены сведения о состоянии внедрения в практику результатов исследования, по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Физико-химические свойства и уникальность активного центра в синтетических цеолитах»** представлены данные о работах мировых учёных по определению различными способами детального строения синтетических цеолитов, а именно, об их суперпустотах, а также количестве и расположении катионов в активных их центрах. Кроме этого, в этой главе показаны своеобразные свойства, химии поверхностей и микропористая структура твёрдых фаз синтетических цеолитов, а также их адсорбция с активными центрами.

Во второй главе диссертации, оглавленной **“Закономерности адсорбции молекул воды в цеолиты типа А”**, подробно освещены азотермы, дифференциальная теплота (Q_d), энтропия (S_d) и термокинетика (τ) адсорбции паров воды на цеолиты CaA_1 , CaA_2 , $CaNaA_1$ и $CaNaA_2$.

Адсорбция воды на цеолит СаА₁. На рисунке 1 (а) представлена Q_d адсорбции воды в цеолит СаА₁ при температуре 303 К. Пунктирные линии – это теплота конденсации воды при температуре 303 К ($\Delta H_v = 43.5$ кДж/моль). При адсорбции воды в цеолит СаА₁ (начало с $N=0.24$ H₂O/эя.) начинается от ~ 91 кДж/моль Q_d , и постепенно при достижении $=3,09$ H₂O/эя, снижается до $Q_d=76,26$ кДж/моль. Потом, в промежутке адсорбции $N=3,09 - 6,47$ H₂O/эя образуется высокоэнергичная первая малая стадия (75,56 кДж/моль из $Q_d=75,26$). В структуре цеолита СаА₁ расположены 3 активных центра – адсорбционные пустоты, и в эти пустоты адсорбируются адсорбаты. Основу активных центров составляют щелочные металлы. В первой пустоте катионы Са²⁺ располагаются в центре шестичленных кислородных колец S_I. В связи с тем, что объём этой пустоты очень маленький он только частично насыщается катионами металлов. Во второй пустоте Са²⁺ и Na⁺ катионы располагаются в незначительно внутренней стороне плоскости восьмичленных кислородных колец S_{II}, и наконец, в третьей пустоте Са²⁺ катион располагается во внутренней части α -пустоты, который расположен напротив четырёхчленного кислородного кольца S_{III}. Как видно, S_{III} и S_{II} пустоты, расположенные внутри суперпустоты, составляют основную часть адсорбции. Потому что, катионы в пустотах S_I и S_I окружены сильными защитными катионами шести атомов кислорода. В цеолите СаА₁, в общем, адсорбируется 27 H₂O эя. молекул воды. Из них, в S_{II} пустоте 19 H₂O эя. и в S_{III} пустоте 8 H₂O эя.

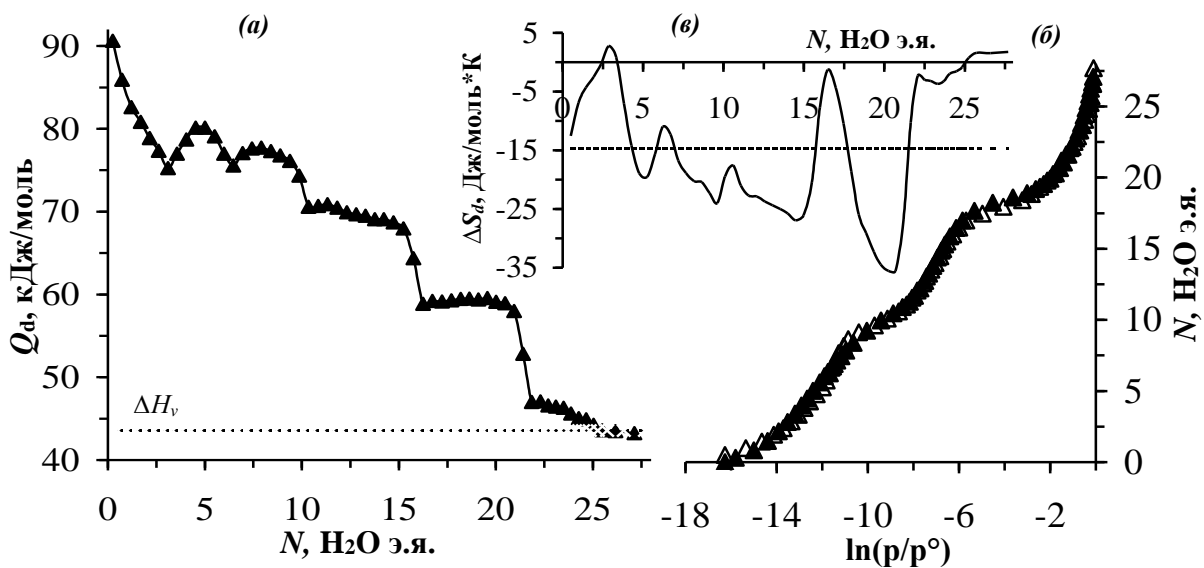


Рисунок-1. Дифференциальные теплоты (а), изотермы (Δ -значения эксперимента, \blacktriangle -значения вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) и энтропии (в) адсорбции паров воды на цеолит СаА₁ при температуре 303 К

Количество адсорбции (N) на элементарную ячейку (эя) выражалась в единицах H₂O. На рисунке 1(б) представлена изотерма (\ln) адсорбции воды цеолита СаА₁ при температуре 303 К, водной адсорбции $\sim 10^{-6}$, и относительном давлении p/p^0 (p^0 – давление водного пара, $p^0(303\text{K}) = 4.42$ кПа). Адсорбция воды в молекулярных решётках СаА₁ повторно

охарактеризована (описана) с помощью теории объёмного насыщения микропор.

$$N = 11.731 \exp[A/32,09]^6] + 6,05 \exp[A/17,97]^8] + 9.701 \exp[A/2,87]^1],$$

Здесь: N – адсорбция в микропустотах, $(\text{H}_2\text{O})/\text{э.я.}$; $A = RT \ln (P^\circ/P - 1)$ $\text{H}_2\text{O}/\text{э.я.}$, это работа выполненная для перевода пара с поверхности (давление P°) в устойчивую газообразную фазу (давление P).

На рисунке 1 (в) представлена дифференциальная энтропия водной адсорбции цеолита СаА₁. При вычислении дифференциальной энтропии из показателей изотермы и дифференциальной теплоты адсорбции воды в цеолит СаА₁ использовали формулу уравнения Гиббс-Гельмгольца

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_d - \lambda) + A}{T}$$

λ - конденсация теплоты, ΔH и ΔG -энтальпия и изменения свободной теплоты, T – температура, Q_d - средняя дифференциальная теплота.

Дифференциальная энтропия адсорбции начинается с -12,53 Дж/моль*К. Затем, наблюдается постепенное снижение с -5 Дж/моль*К до 2,76 Дж/моль*К. При образовании маленьких волнообразных линий адсорбируются в S_{II} пустоты матрицы цеолита. Из-за большого количества катионов в этих пустотах, при миграции катионов и адсорбции распределение энергии происходит упорядочено.

Адсорбция воды на цеолит СаА₂. На рисунке 2 (а) представлена Q_d адсорбции воды на цеолит СаА₂ при температуре 303 К. На этом цеолите теплота адсорбции происходит в волнисто-ступенчатом виде. Q_d адсорбции воды в цеолит СаА₂ (с $N=0,29 \text{ H}_2\text{O}/\text{э.я.}$) начинается с ~89,35 кДж/моль, затем резко снижается и составляет $Q_d=78,22$ кДж/моль.

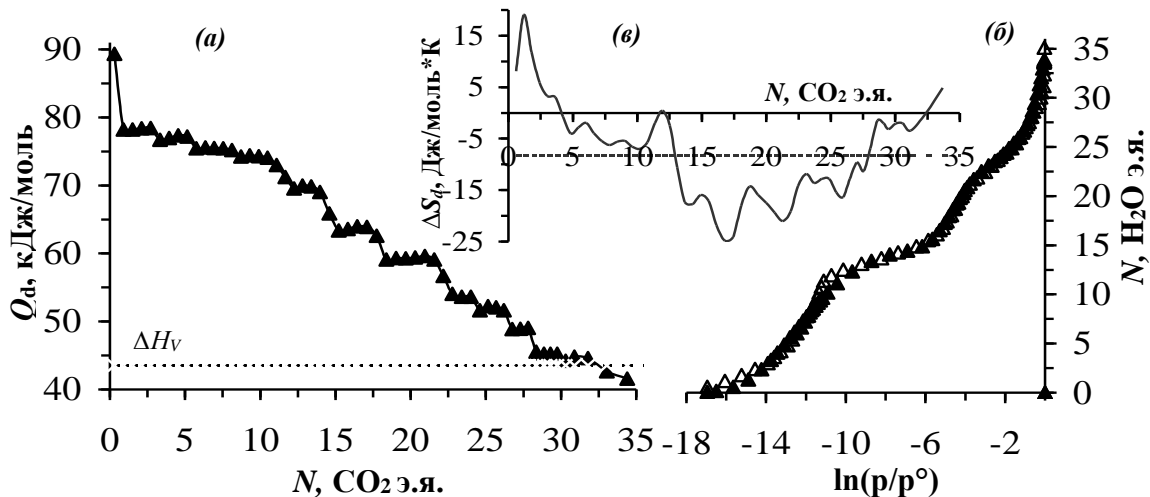


Рисунок-2. Дифференциальные теплоты (а), изотермы (▲-значения эксперимента, ▲-значения вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) и энтропии (в) адсорбции паров воды на цеолит СаА₂ при температуре 303 К

При достижении адсорбции до 12,238 $\text{H}_2\text{O}/\text{э.я.}$ наблюдается постепенное и резкое снижение дифференциальной теплоты, авначале дифференциальная теплота снижается от 69,57 кДж/моль до 63,37 кДж/моль. А после этого теплота адсорбции снижается в виде малых ступеней от 63,37 кДж/моль до

59,10 кДж/моль. В промежутке адсорбции от 18,38 H₂O/эя до 22,78 H₂O/эя дифференциальная теплота снижается в ступеньчатом виде от 59,10 кДж/моль до 54,05 кДж/моль. В промежутке адсорбции в цеолит молекул воды от 69,57 кДж/моль до 54,05 кДж/моль дифференциальная теплота составляет в среднем 15 кДж/моль. В конце процесса теплота разделяется на два фрагмента и последняя секция продолжается от N=30,30 H₂O/эя до 34,39 H₂O/эя. При этом теплота адсорбции снижается от 44,25 кДж/моль до 41,61 кДж/моль и теплота конденсации уравнивается. В 1/8 часть элементарных ячеек цеолита CaA₂ адсорбируется в общем сумме 34,39 H₂O э.я. молекул воды. Из них, в S_{II} пустоте ~27,5 H₂O э.я., в S_{III} пустоте ~6,89 H₂O э.я..

Адсорбция воды в молекулярных решётках CaA₂ повторно охарактеризована (описана) с помощью теории объёмного насыщения микропор (рис.2(б)).

$$N = 14.765 \exp[A/32,42]^6 + 8,434 \exp[A/12,18]^5 + 11,048 \exp[A/2,28]^1,$$

На рисунке 2 (в) представлена дифференциальная энтропия адсорбции воды в цеолит CaA₂. Начальная дифференциальная энтропия адсорбции начинается с 8,09 Дж/моль*К. После этого поднимается до 19,04 Дж/моль*К. Самый низкий показатель энтропии составляет -24,48 Дж/моль*К, и при этом адсорбция составляет 16,76 H₂O/эя. После показателя -24,48 Дж/моль*К, энтропия поднимается в волнообразной форме, а при адсорбции до ~27 H₂O/эя молекулы воды были в неподвижном состоянии. Средняя интегральная энтропия составляет -8,31 Дж/моль*К.

Адсорбция воды на цеолит CaNaA₁. На рисунке 3 (а) представлена дифференциальная теплота (Q_d) адсорбции воды в цеолит CaNaA₁ при температуре 303 К. При достижении адсорбции N=0,806 H₂O/эя теплота адсорбции достигает Q_d-98,23 кЖ/моль.

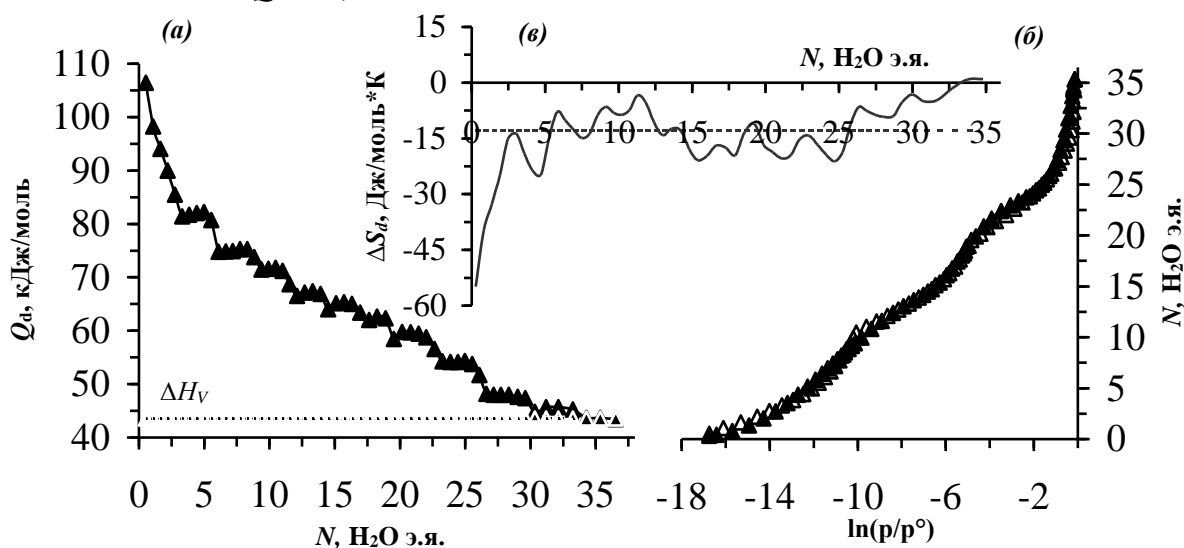


Рисунок-3. Дифференциальные теплоты (а), изотермы (Δ-значения эксперимента, ▲-значения вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) и энтропии (в) адсорбции паров воды на цеолит CaNaA₁ при температуре 303 К

И ещё, здесь наблюдается, то что до распределения молекул воды в катионы микропор цеолита они находятся в активном состоянии. После

этого, при достижении адсорбции $N=3,02$ $\text{H}_2\text{O}/\text{эя}$ дифференциальная теплота равномерно снижается до $Q_d=81,39$ кДж/моль. На этой стадии в Na^+ и Ca^{2+} катионы адсорбируется $17,204$ $\text{H}_2\text{O}/\text{эя}$ молекул воды. Здесь образуются многомерные комплексы $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Na}^+$ и $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Ca}^{2+}$. Во второй пустоте Ca^{2+} и Na^+ катионы располагаются чуть глубже плоскости восьмичленных кислородных колец S_{II} , и наконец, в третьей пустоте Ca^{2+} катионы располагаются напротив четырёхчленных кислородных колец S_{III} внутри большой α -пустоты. Из-за того что S_{III} и S_{II} пустоты располагаются внутри суперпустоты они составляют основную часть адсорбции. Потому что, катионы в S_I пустоте окутаны шестью сильными защитными катионами кислородных атомов, которые снижают количество адсорбции. На каждую элементарную ячейку цеолита CaNaA_1 , в общем адсорбируется $35,93$ H_2O э.я. молекул воды. Из них в S_{II} пустотераспо-лагается $\sim 26,94$ H_2O э.я., в S_{III} пустоте $\sim 8,99$ H_2O э.я..

На рисунке 3(б) Адсорбция воды в молекулярных решётках CaNaA_1 повторно охарактеризована трёхчленным уравнением теории объёмного насыщения микропор.

$$N = 15,835 \exp[A/30,03]^4 + 7,406 \exp[A/13,32]^5 + 14,765 \exp[A/1,89]^1.$$

На рисунке 3 (в) представлена дифференциальная энтропия адсорбции воды в цеолит CaNaA_1 . Как видно из начала процесса, высокие показатели теплоты адсорбции свидетельствуют об устойчивом состоянии молекул в микропорах цеолита при начальных насыщениях. Дифференциальная энтропия адсорбции начинается с $54,88$ Дж/моль*К, и при этом адсорбция составляет $N = 0,53$ H_2O э.я. После этого энтропия снижается до $13,72$ Дж/моль*К затем увеличивается до $24,77$ Дж/моль*К. $N=4,98$ H_2O э.я. до $N=15,69$ H_2O э.я., на трёх ступенях поднимается и спускается до показателя $20,90$ Дж/моль*К с волнообразными линиями. В промежутке от $N=15,69$ H_2O э.я. до $N=24,98$ H_2O э.я. показатель адсорбции происходит ниже линии средней интегральной энтропии. После показателя адсорции выше $N=24,98$ H_2O э.я., оно постепенно увеличивается от средних линий интегральной энтропии и приближается к показателю 0. Средняя интегральная энтропия составляет $12,75$ Дж/моль*К.

Адсорбция воды на цеолит CaNaA_2 . Q_d адсорбции воды в цеолит CaNaA_2 приведена при температуре 303 К (рисунок-4(a)). В начале Q_d адсорбции составляет $95,11$ кДж/моль, а количество адсорбции $N=0,57$ $\text{H}_2\text{O}/\text{эя}$. Здесь, основной причиной высокого показателя теплоты адсорбции, это из-за малых размеров молекулы воды они прямо входят в пустоты цеолита, и в процессе вхождения образуют высокую энергию за счёт физического воздействия между адсорбатом и атомами кислорода, которые связывают кремний алюминий.

Процессы с высокими теплотами адсорбции происходят в S_I и S_{III} пустотах. В позиции S_{II} типа А теплота адсорбции одинаково снижается в волнообразном виде. В конце процесса, в промежутке от $53,17$ кДж/моль до $50,42$ кДж/моль, теплота адсорбции снижается, и после этого адсорбция приближается к теплоте конденсации. Из-за расположения S_{III} и S_{II}

пустот в суперпустоте они составляют основную часть адсорбции. Потому что, из-за окружения катионов S_I пустоты шестью сильными защитными кислородными атомами, они имеют слабую адсорбционную активность. В каждую э.я. цеолита CaNaA_2 сорбируется в общем 27,49 молекул воды. Из них в S_{II} пустоту $\sim 21,9 \text{ H}_2\text{O}$ э.я., в S_{III} пустоту $\sim 5,57 \text{ H}_2\text{O}$ э.я..

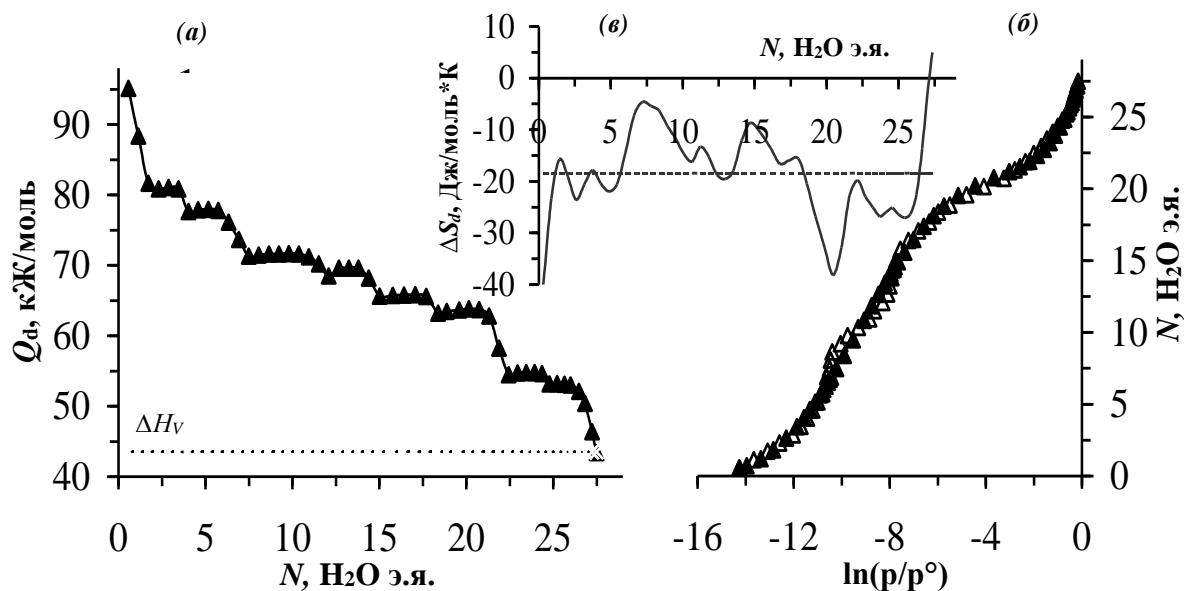


Рисунок-4. Дифференциальные теплоты (а), изотермы (Δ -значения эксперимента, \blacktriangle -значения вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) и энтропии (в) адсорбции паров воды на цеолит CaNaA_2 при температуре 303 К

Адсорбция воды в молекулярных решётках CaNaA_2 повторно охарактеризована трёхчленным уравнением теории объёмного насыщения микропор.

$$N = 18,958 \exp[A/26,14]^4 + 1,772 \exp[A/20,17]^5 + 7,555 \exp[A/3,03]^1,$$

Энтропия адсорбции (рисунок-4(в)) сначала начинается с $-40,59$ Дж/моль*К, и при этом адсорбция составляет $N=0,28 \text{ H}_2\text{O}$ э.я. После этого энтропия снижается до $-15,74$ Дж/моль*К и наблюдается повышение до $-23,58$ Дж/моль*К. В этой части цеолита, из-за наличия большого количества пустых пустот и неполного насыщения катионов парами воды, показатели энтропии адсорбции становятся высокими и молекулы адсорбата находятся в неподвижном состоянии. Дифференциальная теплота адсорбции будучи в волнообразном виде, от $N=2,58 \text{ H}_2\text{O}$ э.я. до $N=16,74 \text{ H}_2\text{O}$ э.я., поднимаются до $-15,64$ Дж/моль*К и спускаются волнообразными линиями четырьмя этапами. В процессах до этого показателя пары воды адсорбируются в катионы, находящиеся вблизи входа в S_{II} пустоту. Средняя интегральная энтропия составляет $-18,39$ Дж/моль*К.

В третьей главе диссертации, под названием “**Энергетика адсорбции квадрупольных молекул на цеолиты типа А**”, подробно описан анализ термодинамики адсорбции газа оксида углерода (IV) на цеолиты CaA_1 , CaA_2 , CaNaA_1 и CaNaA_2 .

Адсорбция газа оксида углерода (IV) на цеолит CaA_1 . Для CaA она начинается с $Q_d \sim 65,37$ кДж/мол (рисунок 5(а)). При количестве адсорбции

0,68 CO₂/э.я. и 1,76 CO₂/э.я. оралифида количество дифференциальной теплоты имеет значения от 42,58 кДж/моль до 48,55 кДж/моль. При количестве адсорбции от 0,68 CO₂/э.я. до 5,90 CO₂/э.я. дифференциальная теплота имеет волнообразный характер и меняется от 42,58 до 28,44 кДж/моль. В конце процесса при 6,88 CO₂/э.я. ммоль/г наблюдается приближение к значению теплоты конденсации. Цеолит СаА₁ в итоге сорбирует 6,88 CO₂/э.я. (7 CO₂/э.я) молекул газа CO₂. Цеолиты СаА₁ сорбирует молекулы карбоната ангидрида на катионах Са⁺ и нпо стехиометрическому размеру каждой полости. Для количественной характеристики процесса адсорбции кривая Q_d разделяется на 5 частей на основе калориметрических данных: до 1.19-0.19 CO₂/э.я. (1 молекула CO₂), до 2.19-1.19 CO₂/э.я. (1 молекула CO₂), до 3.19 -2.19 CO₂/э.я. (1 молекула CO₂), до 4,19-3,19 CO₂/э.я. (1 молекула CO₂.) и в конце, до 4.19-5.19 CO₂/э.я. (1 молекула CO₂).

Изотерма адсорбции карбоната ангидрида в цеолите СаА₁ CO₂ рассчитана и охарактеризована с помощью уравнения ТОЗМ (рисунке-5(б)).

$$N=39,84\exp[(A/20,58)^4]+8,71\exp[(A/16,58)^4],$$

N– адсорбция на микрополостях (ммоль/г), A = RTln (P°/P)-работа свободной энергии (кДж/моль).

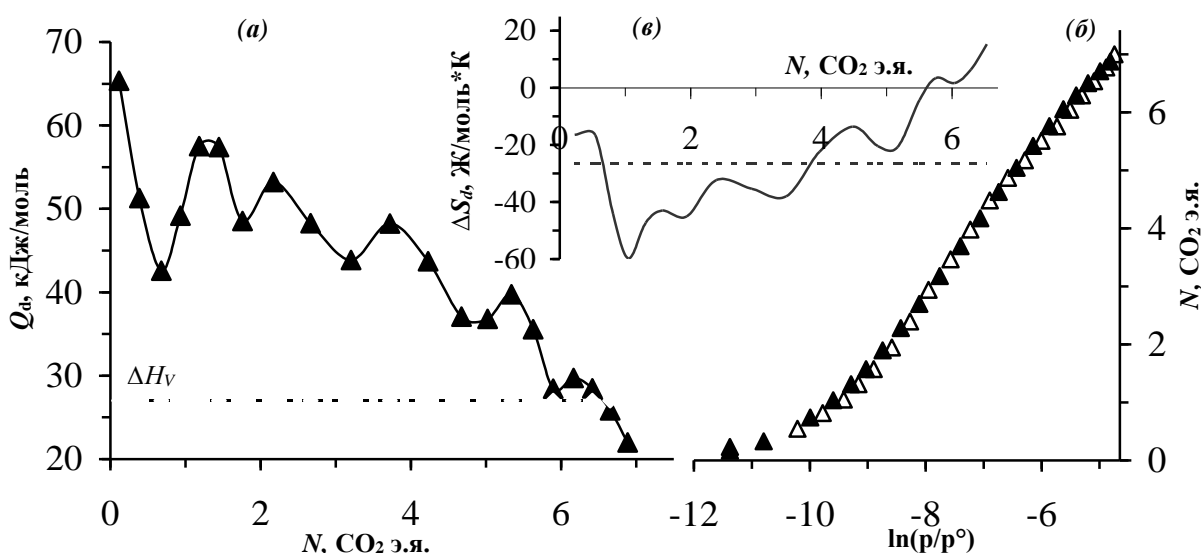


Рисунок-5. Дифференциальные теплоты (а), изотермы (Δ-значения эксперимента, ▲-значения вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) и энтропии (в) адсорбции CO₂ на цеолит СаА₁ при температуре 303 К.

На рисунке 5(в)- представлена дифференциальная энтропия (ΔS_d) адсорбции CO₂ при 303 К на цеолите СаА₁. Энтропия адсорбции карбонат ангидрида на цеолит СаА₁ вычисляется с помощью формулы:

$$S_a = \Delta S_a + S_{ж}^o = S_{ж}^o + \frac{-Q_a + RT \ln 760 / P}{T}$$

S_ж^o-энтропия жидкого состояния карбонат ангидрида при 760 мм.рт.столба и 303 К.

В начале процесса адсорбции CO₂ энтропия характеризуется жидкостью. В целом начальный и промежуточный процессы адсорбции жидкостные.

Дифференциальная теплота и энтропия адсорбции CO_2 на CaA_1 в виде кривых линий с начальной стадии резко повышаются до $18,95 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, а затем переходит в максимальные и минимальные значения во второй стадии и на третьей стадии постепенно понижается. Средняя интегральная энтропия на цеолитах CaA_1 составила $-28,2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, что на много выше скорости молекул CO_2 в жидком виде относительно адсорбированных молекул.

Адсорбция газа оксида углерода (IV) в цеолите CaA_2 . При количестве адсорбции от $2,31 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ до $4,93 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ дифференциальная температура становится волнообразной и изменяется в пределах от $48,31$ до $37,32 \text{ кДж/моль}$ (рисунке-6(a)). При повышении адсорбции от $4,93 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ до $6,33 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ показатель температуры падает с $37,32 \text{ кДж/моль}$ до $31,07 \text{ кДж/моль}$. В конце процесса, при $7,1 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$, наблюдается уравнивание температуры к показателю конденсации.

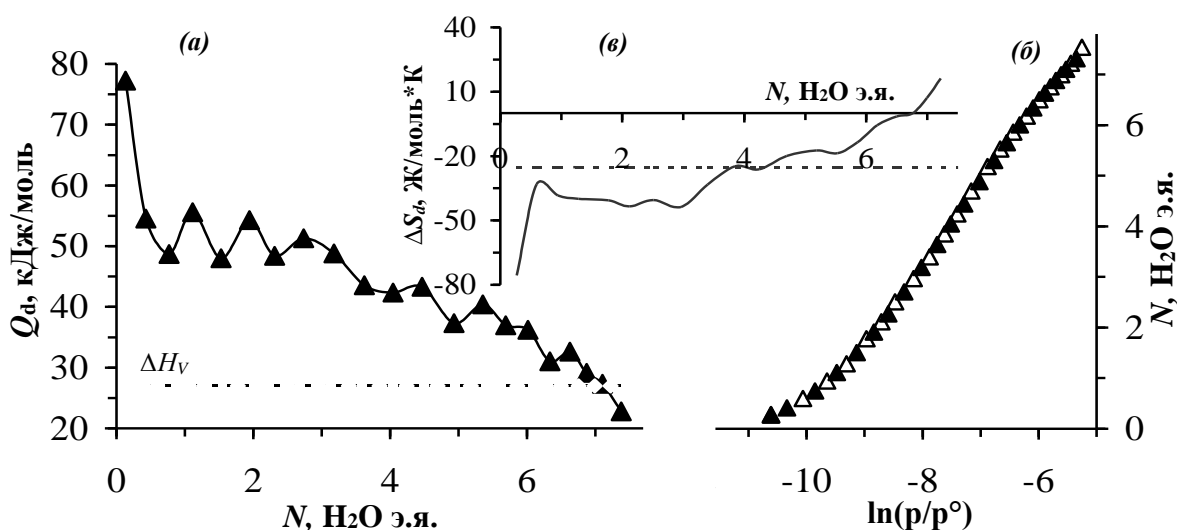


Рисунок-6. Дифференциальные теплоты (a), изотермы (Δ -значения эксперимента, \blacktriangle -значения вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) и энтропии (в) адсорбции CO_2 на цеолит CaA_2 при температуре 303 К .

Температуры дифференциальной адсорбции, будучи волнообразной, делятся на 6 частей: (I) от $0,13$ до $0,77 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($0,64 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (II) от $0,77$ до $1,53 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($0,76 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (III) от $1,53$ до $2,31 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($0,78 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (IV) от $2,31$ до $4,93 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($2,62 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (V) от $4,93$ до $6,33 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($1,4 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (VI) от $6,33$ до $7,37 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($1,07 \text{ CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$). В цеолите CaA_2 адсорбируется $7,33 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ молекул газа CO_2 .

Изотерма адсорбции CO_2 на цеолит CaA_2 охарактеризована с помощью уравнения теории насыщения двухмерных микропор (ТОЗМ) (рисунке-6(б)).

$$N=6,768\exp[(A/21,18)^5]+2,208,71\exp[(A/15,28)^4],$$

На рисунке 6(в) представлена дифференциальная энтропия адсорбции CO_2 (ΔS_d) на CaA_2 при 303 К . Количество адсорбции первой молекулы CO_2 составило $0,2-0,5 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$, и при этом наблюдалось снижение энтропия адсорбции дифференциального состояния с $40 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ до $5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$. А также, в этом случае отражается энтропия жидкого состояния CO_2 . Количество адсорбции $0,5 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ постепенно повышается и при показателе

3.5 $\text{CO}_2/\text{э.я.}$ дифференциальная энтропия проходит с небольшими изменениями, а потом CO_2 постепенно переходит газообразное состояние.

Адсорбция газа оксида углерода (IV) на цеолит CaNaA₁. Теплота адсорбции CO_2 на цеолит начинается с $Q_d \sim 69,57$ кДж/моль, и здесь адсорбция составляет $N=0,18$ CO_2 э.я., потом постепенно снижается до 47,01 кДж/моль, а адсорбция составляет $N=0,77$ CO_2 э.я. В предыдущих исследовательских работах первичные показатели дифференциальной теплоты адсорбции были выше $Q_d \sim 65$ кДж/моль. И в этом цеолите показатели дифференциальной теплоты адсорбции будут выше $Q_d \sim 65$ кДж/моль (рис.7(a)). В интервалах адсорбции $N=2,08$ $\text{CO}_2/\text{э.я.}$ и $3,57$ $\text{CO}_2/\text{э.я.}$ показатели дифференциальной теплоты будут в промежутке от 42,84 кДж/моль до 40,77 кДж/моль. Теплоты дифференциальной адсорбции происходят в волнообразном виде и делятся на 7 стадий: (I) от 0.18 до 1.32 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ (1.14 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (II) от 1.327 до 2.08 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ (0.75 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (III) от 2.08 до 3.57 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ (1.49 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (IV) от 3.57 до 5.13 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ (1.56 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (V) от 5.13 до 6.17 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ (1.03 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (VI) от 6.17 до 7.34 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ (1.17 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), и (VII) от 7.34 до 8.67 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ (1.33 $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$). В цеолите CaNaA₁ в общем адсорбируется 8,67 $\text{CO}_2/\text{э.я.}$ молекул газа оксида углерода (IV).

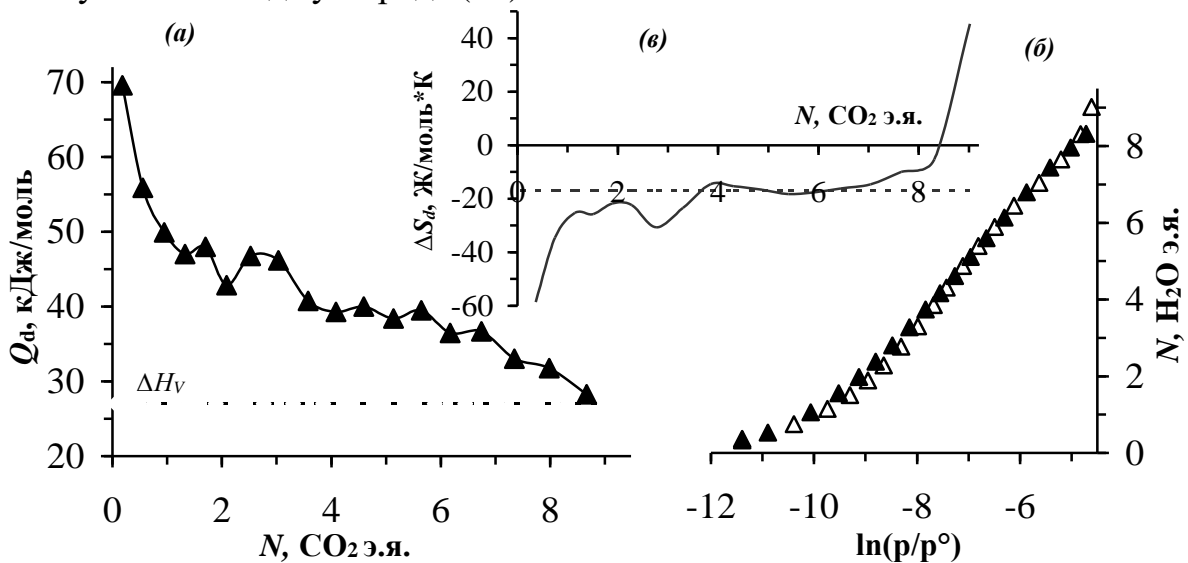


Рисунок-7. Дифференциальные теплоты (a), изотермы (Δ -значения эксперимента, \blacktriangle -значения вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) и энтропии (в) адсорбции CO_2 на цеолит CaNaA₁ при температуре 303 К.

Изотерма адсорбции CO_2 в цеолит CaNaA₁ повторно высчитывалась с помощью уравнения теории насыщения двухчленных микропор (ТОЗМ) (рисунке 7 (б)).

$$N=5,653\exp[(A/21,98)^4]+4,583\exp[(A/16,38)^3],$$

здесь, N – показатель адсорбции в микропорах ($\text{CO}_2/\text{э.я.}$), $A=RT\ln(P^\circ/P)$ – работа свободной энергии (кЖ/моль).

На 7 (в) рисунке представлена дифференциальная энтропия (ΔS_d) адсорбции CO_2 на цеолит CaNaA₁ при 303 К. Первичная адсорбция молекулы CO_2 составляет $N=0.36-1.5$ $\text{CO}_2/\text{э.я.}$, и при этом адсорбция энтропии

дифференциального состояния поднимается от $-58,68$ Дж/моль*К до $-25,75$ Дж/моль*К. А также в этом случае CO_2 отображает энтропию жидкого состояния. Адсорбция постепенно поднимаясь от $N=1,50$ $\text{CO}_2/\text{э.я.}$ до $7,65$ $\text{CO}_2/\text{э.я.}$, и при этом дифференциальная энтропия проходит с малыми изменениями и потом CO_2 постепенно характеризует показатели энтропии газообразного состояния. Средняя интегральная энтропия на цеолит CaNaA1 составляет $-16,78$ Дж/моль*К, а это показывает что, движение адсорбированных молекул оксида углерода (IV) намного выше движения жидкого оксида углерода (IV)].

Адсорбция газа оксида углерода (IV) на цеолит CaNaA₂. Теплота адсорбции оксида углерода (IV) на цеолит CaNaA₂ начинается с $Q_d \sim 73,02$ кДж/моль, и здесь адсорбция составляет $N=0,15$ CO_2 э.я., потом постепенно снижается до $48,12$ кДж/моль, а адсорбция составляет $N=0,94$ CO_2 э.я.

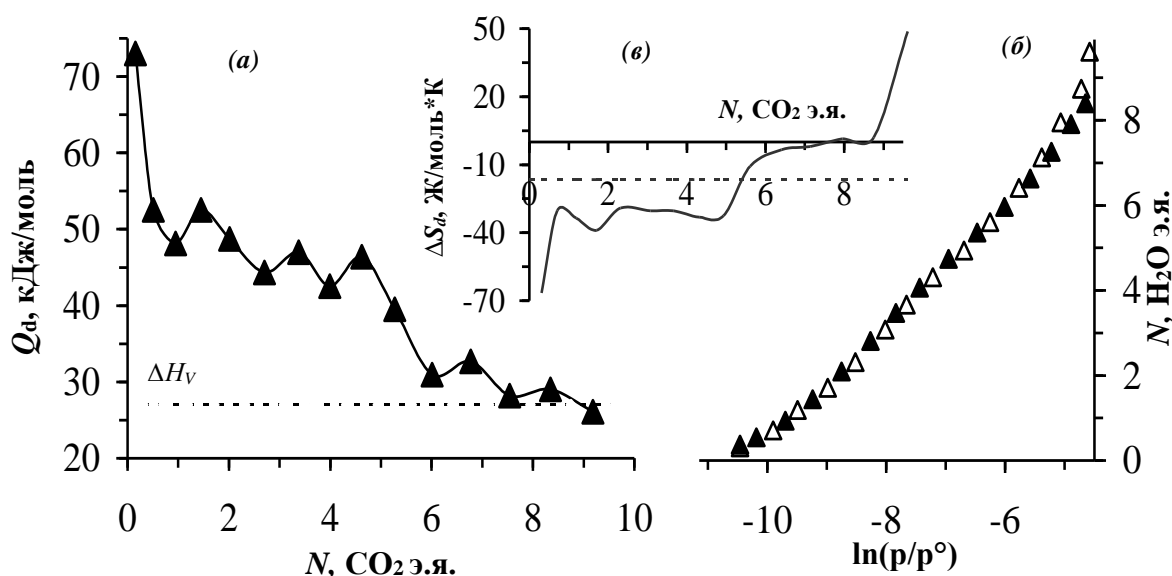


Рисунок-8. Дифференциальные теплоты (а), изотермы (Δ -значения эксперимента, \blacktriangle -значения вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) и энтропии (в) адсорбции CO_2 на цеолит CaNaA₂ при температуре 303 К.

В прожутке адсорбции от $N=7,54$ $\text{CO}_2/\text{э.я.}$ до $9,18$ $\text{CO}_2/\text{э.я.}$ дифференциальная теплота происходит в виде малых волн и изменяясь от $28,40$ до $26,08$ кДж/моль снижается до теплоты конденсации. Теплоты дифференциальной адсорбции происходят в волнообразном виде и делятся на 6 стадий: (I) от $0,15$ до $0,94$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($0,79$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (II) от $0,94$ до $2,69$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($1,75$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (III) от $2,69$ до $3,99$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($1,3$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (IV) от $3,99$ до $6,09$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($2,1$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (V) от $6,09$ до $7,54$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($1,49$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$), (VI) от $7,54$ до $9,18$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$ ($1,64$ $\text{CO}_2/\text{CO}_2/\text{э.я.}$). В цеолите CaNaA2 в общем адсорбируется $9,18$ $\text{CO}_2/\text{э.я.}$ молекул газа оксида углерода (IV).

Изотерма адсорбции CO_2 в цеолит CaNaA₂ повторно высчитывалась с помощью уравнения теории насыщения двухчленных микропор (рисунок-8(б)).

$$N=5,905\exp[(A/21,98)^5]+4,188\exp[(A/12,17)^4],$$

Первичная адсорбция молекулы CO_2 составляет $N=0.31-0.70 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$, и при этом наблюдается повышение адсорбция энтропии дифференциального состояния от $-66,62 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ до $-30,15 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ (рисунке 8(в)). А также в этом случае CO_2 отображает энтропию жидкого состояния. Адсорбция постепенно поднимается в волнообразном виде от $N=0.70 \text{ CO}_2/\text{э.я.}$ с небольшими изменениями, и потом постепенно характеризует показатели энтропии газообразного состояния CO_2 . Средняя интегральная энтропия адсорбции оксида углерода (IV) на цеолит CaNaA_2 составляет $-16,60 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.

Во четвертый главе диссертации, оглавленной “**Закономерности адсорбции бензола в цеолитах типа NaLSX и LiLSX**”, подробно освещены изотермы, дифференциальная теплота (Q_d), энтропия (S_d) и термокинетика (τ) адсорбции бензола в цеолиты **NaLSX и LiLSX**.

Адсорбция бензола в цеолит NaLSX. Показано полосками адсорбции бензола стабильная дифференциальная теплота составляет $\sim 2,5$ бар раза выше теплота конденсации (рисунке-9(a)). Адсорбционный дифференциальный теплообмен имеет свои особенности. Дифференциальная теплота составляет изменяется начиная с $107,06 \text{ кДж/моль}$ в резком уменьшении $82,5 \text{ кДж/моль}$, где адсорбция находится в пределах $0,04-0,2 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8 \text{ э.я.}$ Теплота адсорбции при однократной адсорбции бензола молекула колеблется до $82,11 \text{ кДж/моль}$ ($N=1 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8 \text{ э.я.}$). $82,11 \text{ кДж/моль}$ постоянности дифференциальной теплоты при первом и четвертом максимуме сорбции молекулы бензола, адсорбция составляет $1,0 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8$ и $4,0 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8 \text{ э.я.}$ Кроме того, адсорбционная теплота полноформных полос $Q_d=84,20 \text{ кДж/моль}$ при $N=1,5 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8 \text{ э.я.}$ тогда максимальное значение при $N=2,5 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8 \text{ э.я.}$ приближается идет к $Q_d=85 \text{ кДж/моль}$.

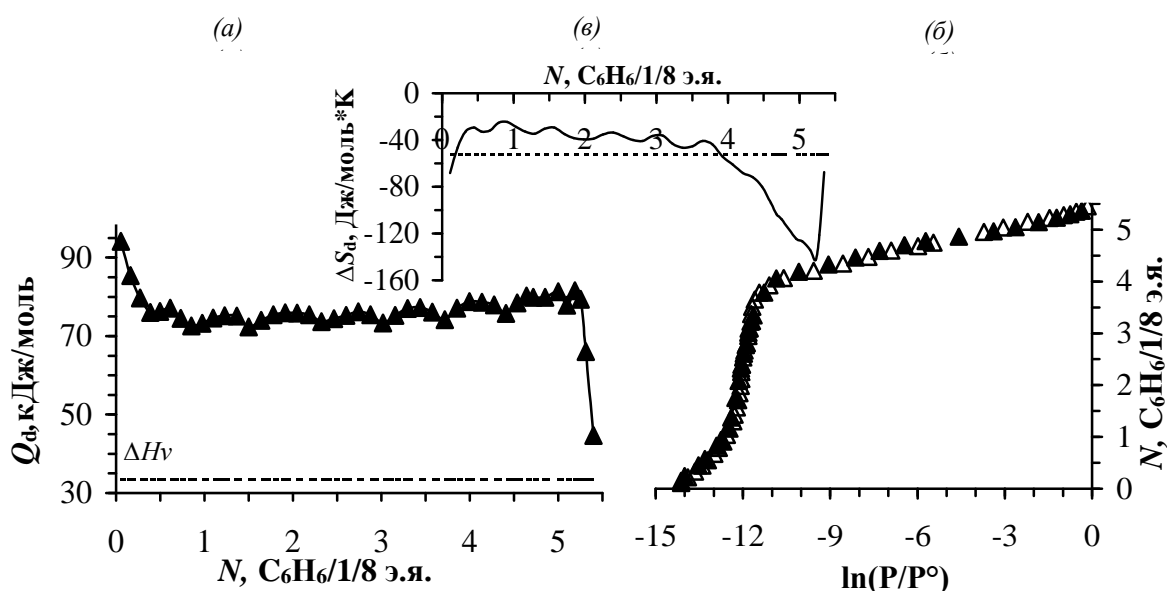


Рисунок-9. Дифференциальные теплоты (а), изотермы (б) и дифференциальные мольные энтропии (в) адсорбции паров бензола в цеолите NaLSX при 303 К.

Адсорбция от $1.5 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8 \text{ э.я.}$ между $4 \text{ C}_6\text{H}_6/1/8 \text{ э.я.}$ взаимодействие

адсорбатов в их диапазонах приводит к увеличению теплоты адсорбции за счет взаимодействия адсорбатов, со второго по четвертого, молекул бензола вклада в общую энергию на входе в пор. Расположение четырех C_6H_6/Na^+ комплексов находится в форме тетраэдра, и такие кластеры заполняют почти все свободные суперполости. Теплота на входе пятой молекулы бензола имеет форму волнистой линии, а адсорбция после прохождения через $N=4.86 C_6H_6/1/8$ эя. температура резко падает.

Значения изотерм адсорбции, полученные по результатам эксперимента, описывались с помощью трехпредельного уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) (9(б)):

$$N = 2,67 \exp[-(A/32,07)^{10}] + 1,79 \exp[-(A/27,98)^{18}] + 0,74 \exp[-(A/10,21)^1],$$

N – адсорбция в микропорах $C_6H_6/1/8$ эя, $A = RT \ln(P^0/P)$ – энергия адсорбции, кЖ/моль.

На рис. 9(в) представлены дифференциальные энтропии адсорбции бензол в цеолите NaLSX. Адсорбционная дифференциальная энтропия первоначально начинается при $-90,7$ Дж / моль*К, а адсорбционная связь $N=0,094$ составит $C_6H_6/1/8$ эя. Затем энтропия повышается и постепенно поднимается до $-47,4$ Дж/моль*К, линии адсорбционной энтропии начинают скачкообразно снижаться, адсорбция $4 C_6H_6/1/8$ эя. когда он достигает $-72,9$ Дж / моль*К, а затем наблюдается резко снижение до $-124,47$ Дж/моль*К. При адсорбции паров бензола $0,3$ молекулы адсорбируется на катионы, которые находятся близко к входному окну в полости S_{III} . После адсорбции $N=0,31 C_6H_6/1/8$ эя. дифференциальная энтропия адсорбции в виде волнистой линии медленно уменьшается до $N \sim 2,25 C_6H_6/1/8$ эя падает ниже линии энтропии среднего интеграла. Средняя интегральная энтропия равна $-73,68$ Дж/моль * К

Адсорбция бензола в цеолит LiLSX. Первый высокоэнергетический фрагмент на кривой Q_d начинается с ~ 110 кДж/моль и уменьшается до 83 кДж/моль при $0,29 C_6H_6/эя$ (рисунке 10(a)). Далее Q_d образует две ступеньки от $82,76$ до $82,58$ кДж/моль, в интервале адсорбции от $0,3$ до $1,2 C_6H_6/эя$. Дальнейшая адсорбция сопровождается образованием хорошо определяемых ступенек протяженностью $4,0$ в интервале N $1,24$ до $5,24 C_6H_6/эя$. с Q_d , меняющейся от $82,58$ до $85,92$ кДж/моль соответственно. Последняя секция N простирается от $5,4$ до $5,83 C_6H_6/эя$. В соответствии с особыми точками на кривой, калориметрические данные были разбиты на 12 фрагментов: 0-0,29 (I фрагмент), 0,29-0,74 (II), 0,74 -1,23 (III), 1,23-1,7 (IV) 1,7-2,1(V), 2,1-2,7(VI), 2,7-3(VII), 3-3,5 (VIII), 3,5- 4 (IX), 4-4,5 (X), 4,5-5.24 (XI), завершает кривую небольшой отрезок в интервале $5.24-5,83$ (XII) $C_6H_6/(1/8)$ эя. Всего каждая суперполость ($1/8$ эя.) цеолита LiLSX адсорбирует $5,83 C_6H_6/эя$. Высокоэнергетическую область (до $a=0,29 C_6H_6/(1/8)эя$.) относим к адсорбции на катионах Li^+ , находящихся в суперполостях в позиции S_{III} . Эти открытые позиции более доступны для адсорбирующихся молекул и поэтому имеют наибольшую энергию специфического взаимодействия, доходящей до 110 кДж/моль.

На рисунке 10(б) изображена изотерма адсорбции (N) бензола в LiLSX при 303К. Изотерма адсорбции удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор:

$$N = 1,669 \exp[-(A/32,27)^{10}] + 3,257 \exp[-(A/27,07)^{10}] + 0,982 \exp[-(A/9,06)^{10}].$$

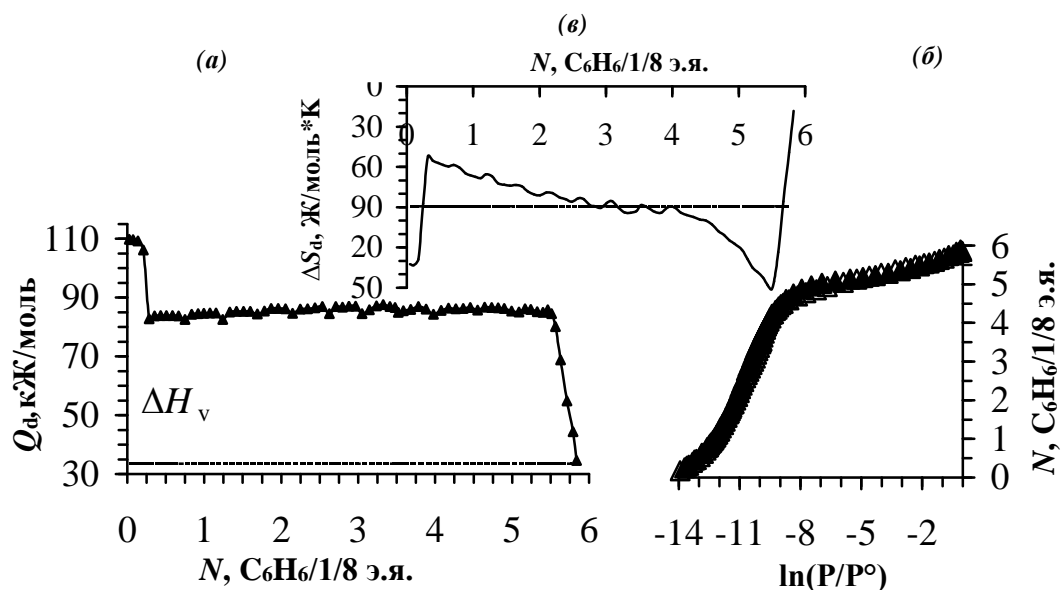


Рисунок-10. Дифференциальные теплоты (а), изотермы (Δ -значения эксперимента, \blacktriangle -значения вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) и энтропии (в) адсорбции C₆H₆ в цеолите LiLSX при температуре 303 К.

Вся кривая ΔS_d расположена ниже энтропии жидкого бензола (рисунке 10 (в)). В соответствии с формой кривой дифференциальных теплот адсорбции, энтропия адсорбции бензола на LiLSX начиная с -130 Дж/моль*К растет до -52 Дж/моль*К при 0,31 C₆H₆/э.я., затем плавно и волнообразно понижается до 5,5 C₆H₆/(1/8) э.я., после чего резко растет в положительную область, до насыщения цеолита бензолом. Интегральная энтропия заметно ниже энтропии жидкого бензола и близка к энтропии кристаллического бензола. Это обстоятельство свидетельствует о том, что состояние молекул бензола в цеолите LiLSX близко к твердоподобному. Средняя интегральная энтропия составляет -88,31 Дж/моль*К.

Во пятой главе диссертации, оглавленной «**Закономерности адсорбции аммиака в цеолитах типа NaLSX и LiLSX**», подробно освещены азотермы, дифференциальная теплота (Q_d), энтропия (S_d) и термокинетика (τ) адсорбции аммиака в цеолиты NaLSX и LiLSX.

Адсорбция аммиака в цеолит NaLSX. Цеолит NaLSX содержит соотношение Si/Al=1:1. Согласно литературным данным, распределение катионов в цеолите следующее: 4 катиона (в гексагональных кольцах, соединенных кубооктаэдром и гексагональной призмой) находятся в 1/8 элементарной ячейке (1/8 эя) В положении SI' 4 катиона (в гексагональных кольцах, соединяющих купо-октаэдры и большие пустоты) находятся в элементарной ячейке 1/8 (1/8 эя) Позиции SII, а остальные 4 катиона расположены в 1/8 эя пустоты SIII' (в четырехчленных кольцах большой пустоты). В 1/8 эя содержится 12 катионов. Суперполост или всего 96

катионов в элементарной ячейке, согласно расчетам. Как видно из содержания, цеолиты имеют очень высокую плотность. Теплота адсорбции уменьшается до ступенчатой Q_d формы кривой и делится на 4 основных фрагмента: 0-3 (фрагмент I), 3-7 (II), 7-15 (III) и 15-18 $\text{NH}_3/1/8$ эя (IV). Первый высокоэнергетический фрагмент (0-4 $\text{NH}_3/1/8$ эя связан с адсорбцией аммиака на катионы в полости SIII' на кривой Q_d с изменением теплоты от 106,4 кДж/моль до 80,20 кДж/моль.

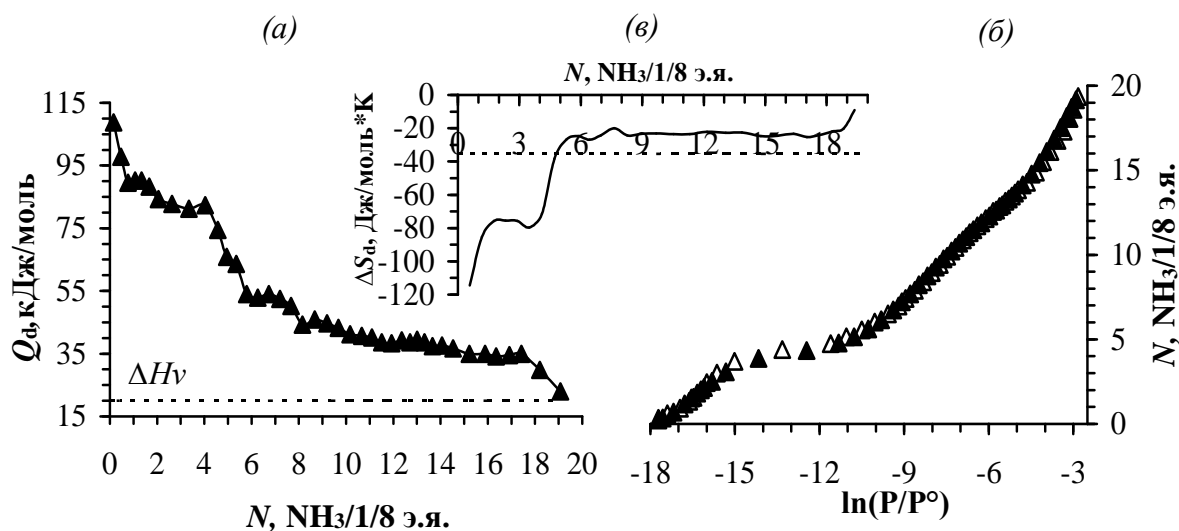


Рисунок-11. Дифференциальные теплоты (а), изотермы (б) и дифференциальные мольные энтропии (в) адсорбции газов аммиака в цеолите NaLSX при 303 К.

Это наиболее подходящие катионы в пустоте, потому что они связаны с 2-4 атомами кислорода образующейся пустоты, и поэтому адсорбция идет с высокой температурой и длится до 2 $\text{NH}_3/1/8$ эя. Следовательно, можно предположить, что адсорбция аммиака на кислотных центрах H^+ происходит в соотношении 1:2, то есть половина числа протонов и равна 1. Общее количество катионов в пустоте SIII' равно $1+3=4$, что соответствует кристаллографически определенному значению числа катионов в этой позиции. Во время адсорбции первой молекулы аммиака выделяется 106,4 кДж/моль теплота.

Изотерма адсорбции аммиака в цеолитах NaLSX удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемной заселенности микропор (ТОЗМ) (рисунке-11(б)):

$$N = 3,33 \exp[-(A/43,09)^{22}] + 12,32 \exp[-(A/22,71)^3] + 3,26 \exp[-(A/10,2)^3],$$

N -адсорбция в микропорах $\text{NH}_3/1/8$ эя, $A=RT \ln(P^0/P)$ -энергия адсорбции, кДж/моль. Параметры уравнения для первого уровня цеолитно-аммиачной системы NaLSX следующие: $N_{01}=3,33$ $\text{NH}_3/1/8$ эя, $E_{01}=43,09$ кДж/моль и $n_1=22$; для второй степени $N_{02}=12,32$ $\text{NH}_3/1/8$ эя, $E_{02}=22,71$ кДж/моль и $n_2=3$; а для третьей степени $N_{03}=3,26$ $\text{NH}_3/1/8$ эя, $E_{03}=10,2$ кДж/моль и $n_3=3$.

Молярная дифференциальная энтропия аммиака (рис. 11(в)). Это намного ниже энтропии жидкого аммиака при NaLSX. Это указывает на то, что подвижность аммиака в пустотах цеолита сильно ограничена. В начальной области энтропия достигает значения ~ -140 Дж/моль·К, что

указывает на сильную локализацию аммиака при малых заполнениях, учитывая, что энтропия твердого аммиака равно $-64,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, где адсорбция аммиака составляет $5,61 \text{ NH}_3/1/8 \text{ э.я.}$ После значения адсорбции выше $N=18 \text{ NH}_3/1/8 \text{ э.я.}$, энтропия постепенно увеличивается от средней линии интегральной энтропии и приближается к нулю. β -пустоты недоступны для молекул аммиака при стандартных условиях. Катионы Na^+ в положении S_{III} образуют четырехмерные комплексы $(\text{NH}_3)_4/\text{Na}^+$ в суперполости.

Адсорбция аммиака в цеолит LiLSX. Теплоты для LiLSX начинаются со 101 кДж/моль и падают до 91 кДж/моль при $1,21 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$, затем образуются две одинаковые ступеньки протяженностью $1,95 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$ каждая, в интервале от $1,21-3,15$ и $3,15-5,10 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$ В соответствии со ступенчатой кривой Q_d , калориметрические данные можно подразделить на 3 фрагмента: $0,13-3,15$; $3,15-7,39$; $7,39-19,14 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$ Всего цеолит LiLSX адсорбирует $19,14$ молекул аммиака на $1/8 \text{ э.я.}$ или одну суперполость. Далее теплоты резко снижаются до $54,8 \text{ кДж/моль}$ ($5,8-7,4 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$). Начиная с $7,4 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$ наблюдается ступенчатое снижение теплоты до теплоты конденсации аммиака при 303К .

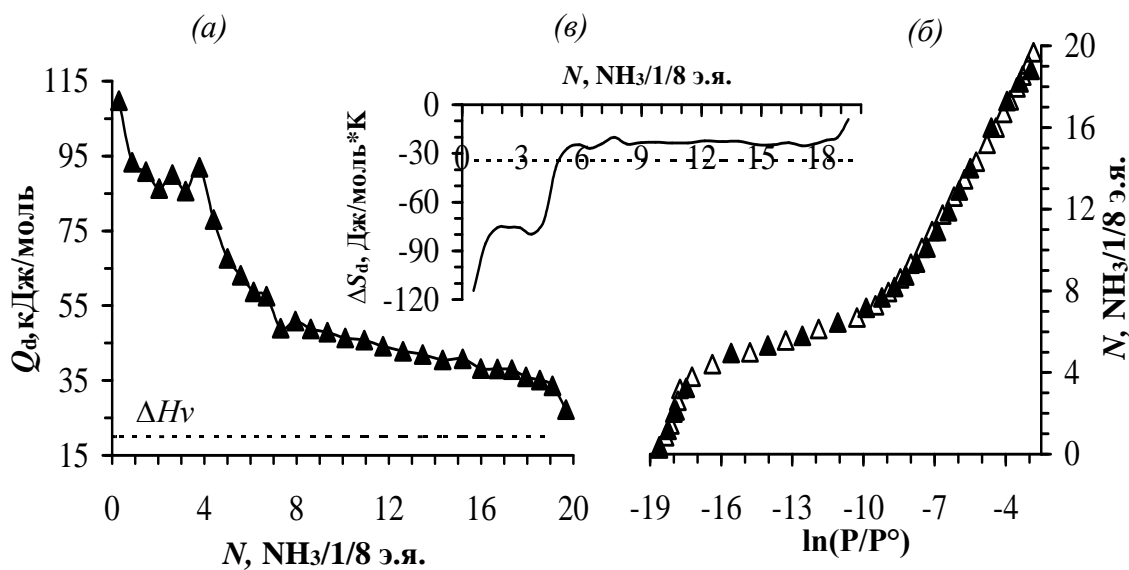


Рисунок-12. Дифференциальные теплоты (а), изотермы (б) и дифференциальные молярные энтропии (в) адсорбции газов аммиака в цеолите LiLSX при 303 К.

Второй фрагмент в интервале $3,15-7,39 \text{ NH}_3/(1/8) \text{ э.я.}$ относится к адсорбции аммиака на катионах Li^+ в позиции S_{III} , находящихся в 4-х членных кислородных кольцах. Появление катионов Li^+ в позициях S_{III} обусловлено миграцией их из позиции S_I' . Миграция катионов лития является активированным процессом, и поэтому, результирующая теплота адсорбции аммиака заметно ниже, чем в случае, если бы катионы находились непосредственно в суперполостях. Катионы лития в позиции S_{III} наиболее предпочтительные центры адсорбции, так как находятся в четырехчленных кислородных кольцах, смещенных в суперполость. А катионы лития в позиции S_{II} погружены в шестичленные кислородные кольца. В третьем

фрагменте теплота снижается с заполнением от 55 до 35 кДж/моль, затем падает до теплоты конденсации аммиака. Здесь адсорбция 12 NH₃/(1/8) э.я. протекает на катионах в позиции SII. Если учесть, что в этой позиции располагаются четыре катиона Li⁺ на 1/8 э.я., то на каждый центр приходится по 3 молекулы аммиака.

Изотерма адсорбции аммиака в молекулярном сите LiLSX удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор (рис.12(б)):

$$N = 5,014\exp[-(A/43,11)^{22}] + 10,827\exp[-(A/22,01)^3] + 4,583\exp[-(A/11,53)^3]$$

Энтропия адсорбции, рассчитанная по уравнению Гиббса-Гельмгольца, указывает на заторможенное состояние молекул аммиака в цеолите. Мольная дифференциальная энтропия аммиака рис.3 (в) на LiLSX существенно ниже энтропии жидкого аммиака. Это указывает на сильное ограничение подвижности аммиака в полостях цеолита. Аммиак в одинаковом количестве, но с разной силой адсорбируется на цеолитах LiX. β-полости недоступны для молекул аммиака при стандартных условиях. Катионы Li в позиции S_{II} образуют четырехмерные комплексы (NH₃)₄/Li в суперполостях. Подвижность аммиака в полостях ниже, чем в жидкости.

В шестой главе диссертации "**Закономерности сравнительной адсорбции в цеолитах X и Y**" приведены дифференциальные теплоты адсорбции паров бензола и аммиака в цеолитах X.

Адсорбция бензола в цеолитах типа X и Y. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолитах NaX, NaY, LiX и LiY при 303 К представлены на рисунке 13а.

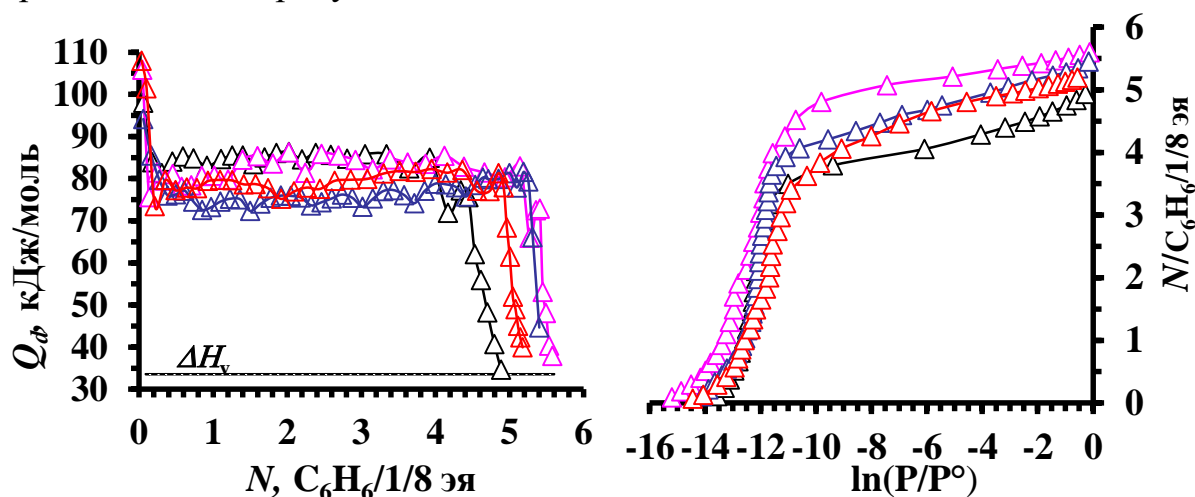


Рисунок-13. Дифференциальные теплоты (а) и изотермы (б) адсорбции бензола в цеолитах: 1-Δ – NaX, 2-△ – NaY, 3-△- LiX; 4 -△- LiY;

При адсорбции бензола цеолитом NaX выделено 9 фрагментов (рис.13а-(1)): 0 – 0.31 (I фрагмент), 0.31 – 0.91 (II), 0.91 – 1.54 (III), 1.54 – 2.2 (IV), 2.2 – 2.8 (V), 2.8 – 3.64 (VI), 3.64 – 4.17 (VII) и 4.17 – 4.53 (VIII) 4.53 – 4.88 (IX) $C_6H_6/(1/8)$ э.я. Всего каждая суперполость (1/8 э.я.) адсорбирует 4.88 $C_6H_6/(1/8)$ э.я.

В случае цеолита NaY выделено 5 фрагментов (рис.13а-(2)): 0 – 0.14 (I фрагмент), 0.14 – 1.20 (II), 1.20 – 2.24 (III), 2.24 – 3.15 (I'), 3.15 - 3.87 (IV), 3.87 - 4.94 (V), 4.94 - 5.27 (IV') и 5.27 – 5.58 (V) $C_6H_6/(1/8)$ э.я.

Использованный в работе образец LiX (рис.13а-(3)) имел соотношение Si/Al = 2.43. Всего выделено 10 фрагментов: 0 – 0.39 (I фрагмент), 0.39 – 0.85 (II), 0.85 – 1.5 (III), 1.5 – 2.32 (IV), 2.32 - 3.01 (V), 3.01 - 3.72 (VI), 3.72-4.41 (VII) и 4.41 – 4.85(VIII), 4.85-5.1(IX) , 5.1-5.4 (X) $C_6H_6/1/8$ э.я. Всего каждая суперполость (1/8 э.я.) адсорбирует 5.4 $C_6H_6/1/8$ э.я..

В соответствии с волнообразной кривой Q_d её можно подразделить на следующие участки: 0,78-1,41; 1,41-1,92; 1,92-2,44; 2,44-3,08, 3,08-3,73, 3,73-4,36 и 4,36-5,00 $C_6H_6/1/8$ э.я. Завершает кривую небольшой отрезок в интервале 5,00-5,18 $C_6H_6/1/8$ э.я. Всего цеолит LiY адсорбирует 5,18 молекул бензола на 1/8 э.я. или одну суперполость (рис.13а-(4)).

Изотермы адсорбции бензола в цеолитах NaX (рис.13б-(1)), NaY (рис.13б-(2)), LiX (рис.13б-(3)) и LiY (рис.13б-(4)) удовлетворительно описываются трехчленными уравнениями теории объемного заполнения микропор:

$$N=2,861\exp[-(A/31,54)^{15}]+1,01\exp[-(A/31,07)^{39}]+1,1\exp[-(A/10,24)^1] \quad (1)$$

$$N=1,882\exp[-(A/34,36)^{10}]+3,103\exp[-(A/31,10)^{15}]+0,633\exp[-(A/12,21)^1] \quad (2)$$

$$N=2,441\exp[-(A/31,86)^{10}]+1953\exp[-(A/30,41)^{35}]+1033\exp[-(A/14,61)^1] \quad (3)$$

$$N=3,641\exp[-(A/29,90)^7]+1,064\exp[-(A/25)^{15}]+0,584\exp[-(A/7,65)^1] \quad (4)$$

Адсорбция аммиака в цеолитах типа X и Y. Дифференциальные теплоты адсорбции аммиака в цеолите NaX при 303 К представлены на рисунке 14а-(1). На кривой дифференциальных теплот адсорбции всего выделено 4 основных фрагмента: 0–4.0 (I фрагмент), 4.0 – 8.0 (II), 8.0 – 16.0 (III), 16.0 и 19.7 (IV) $NH_3/1/8$ э.я.

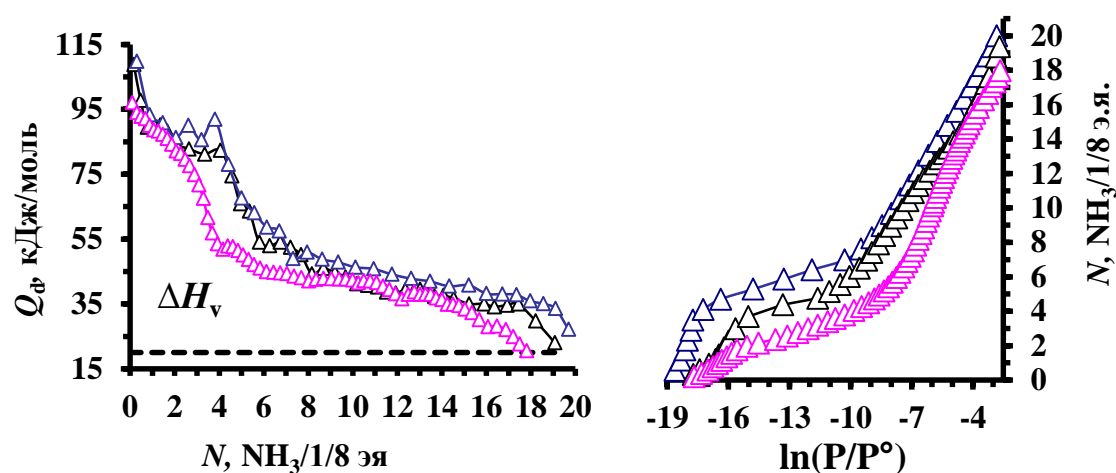


Рисунок-14. Дифференциальные теплоты (а) и изотермы (б) адсорбции аммиака в цеолитах: 1-Δ – NaX, 2-▲- LiX; 3-▲- LiY.

Дифференциальные теплоты адсорбции аммиака в LiX при 303К представлены на рисунке 14а-(2). Всего выделено 3 основных фрагмента: 0 – 3.19 (I фрагмент), 3.19 – 7.3 (II), 7.3- 19.68 $NH_3/(1/8)$ э.я. (III).

Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) аммиака в LiY, измеренные при 303K, представлены на рисунке 14а-(3). Общее число катионов, приходящихся на 1/8 э.я. или суперполость, равно 6,87. На кривой дифференциальных теплот адсорбции всего выделено 4 основных фрагмента: 0 – 4.0 (I фрагмент), 4.0 – 8.0 (II), 8.0 – 16.0 (III), 16.0 и 18.7 (IV) NH₃/1/8 э.я.

Изотермы адсорбции аммиака в цеолитах NaX (рис. 14б-(1)), LiX (рис. 14б-(2)) и LiY (рис. 14б-(3)) удовлетворительно описываются трехчленными уравнениями теории объемного заполнения микропор:

$$N=4,6 \exp[-(A/41,57)^{15}]+9,9 \exp[-(A/21,75)^4]+9,06 \exp[-(A/9,03)^3] \quad (1),$$

$$N=4,7 \exp[-(A/45,40)^{30}]+4,7 \exp[-(A/27,83)^3]+10,6 \exp[-(A/15,36)^3] \quad (2)$$

$$N=2,5 \exp[-(A/41,66)^{14}]+5,3 \exp[-(A/23,29)^4]+11,4 \exp[-(A/13,84)^3] \quad (3)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными научными результатами, полученными при выполнении диссертационной работы, являются:

1. Впервые микрокалориметрическим методом определены основные энергетические свойства (дифференциальная теплота, энтропия и изотерма), термокинетика (тепловое равновесие) адсорбции воды и диоксида углерода в цеолитах CaA₁, CaA₂, CaNaA₁ и CaNaA₂, а также аммиака и бензола в цеолитах LiLSX, NaLSX, NaX, LiX, NaY и LiY.

2. В цеолитах CaA₁, CaA₂, NaCaA₁ и NaCaA₂ было обнаружено поглощение 25, 32, 34 и 27 молекул воды в каждой э.я. соответственно, что указывает на высокий адсорбционный объем цеолитов CaA₂ и NaCaA₁.

3. В цеолитах CaA₁, CaA₂, NaCaA₁ и NaCaA₂ адсорбируются 7,0, 7,3, 8,7 и 9,2 молекул диоксида углерода в каждой э.я. соответственно, что указывает на высокий адсорбционную емкость цеолитов NaCaA₁ и NaCaA₂.

4. Показано, что ступенчатое уменьшение дифференциальной теплоты адсорбции воды в полостях S_I, S_{II} и S_{III} цеолитов CaA₁ и CaA₂ связано с образованием комплексов (H₂O)_n/Ca²⁺, а в полостях S_I, S_{II} и S_{III} цеолитов NaCaA₁ и NaCaA₂ с образованием комплексов (H₂O)_n/Ca²⁺ и (H₂O)_n/Na⁺ во всех ступенях.

5. Определено, что в области адсорбционного насыщения значение энтропии выше нуля, что указывает на связывание (Me_IO=C=OMe_{II}) катионов между собой в полостях S_{III} и S_I, а также S_{II} и S_I, которые противуположно расположены в полостях цеолита.

6. Показано, что изотерма адсорбции в цеолитах типа FAU и 5A полностью описывается трех- и двухчленными уравнениями ТОЗМ.

7. Значение энтропии адсорбции в матрице цеолитов CaA₁, CaA₂, NaCaA₁ и NaCaA₂ указывает, что вода находится в твердом состоянии, а подвижность диоксида углерода в полостях меньше, чем в стандартном состоянии.

8. Показано, что в процессе адсорбции для заполнения полостей цеолитов LiLSX, NaLSX участвуют 5,84 и 5,16 молекул бензола и в обоих цеолитах теплота адсорбции в суперполостях составляет в среднем 82,4

кДж/моль, молекулы бензола прочно локализованы в матрицах цеолитов, а также установлена термокинетика адсорбции.

9. Установлено, что дифференциальная теплота адсорбции аммиака делится на 4 фрагмента в цеолите NaLSX и на 3 фрагмента в цеолите NaLSX, соответствующих образованию моно-комплексов аммиака с катионами Na^+ в позиции S_{III} и 3 фрагмента в Li^+ , затем, процесс адсорбции S_{III} завершается образованием четырехмерных комплексов с катионами в положении S_{II} . Катионы Na^+ и Li^+ в позиции S_{II} образуют четырехмерные комплексы $(\text{NH}_3)_4/\text{Na}^+$, $(\text{NH}_3)_4/\text{Li}^+$ в суперполостях.

10. Показаны хорошие каталитические свойства цеолитов типа X и Y, а также высокая сорбционная способность цеолита типа X по аммиаку и цеолита типа Y по бензолу.

11. Результаты исследований служат научной основой для создания новых закономерностей адсорбции, осушки природных газов, очистки от соединений серы и производства микропористых адсорбентов из местного сырья с сорбционными свойствами.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE
DSc 02/30.12.2019.K/T.35.01 AT INSTITUTE OF GENERAL AND
INORGANIK CHEMISTRY**

**INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY AND
NAMANGAN INSTITUTE OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY**

ABDURAKHMONOV ELDOR BARATOVICH

**MECHANISMS OF ADSORPTION OF POLAR, NON-POLAR AND
QUADRUPOLE MOLECULES IN SYNTHETIC ZEOLITES SUCH AS
FAU AND 5A**

02.00.11–Colloidal and Membrane Chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
OF DOCTOR OF SCIENCE (DSc) IN CHEMISTRY**

Tashkent-2020

The dissertation subject of doctor of science (DSc) is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2020.4.DSc/K93.

Dissertation was carried out at Institute of General and Inorganic Chemistry, Namangan institute of engineering and technology.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific website www.ionx.uz and on the website of «ZiyoNet» Information and educational portal www.ziynet.uz.

Research consultant:

Ergashev Oybek Karimovich

doctor of chemical sciences, dotsent

Official Opponents:

Guro Vitaliy Pavlovich

doctor of technical science, professor

Akbarov Khamdam Ikramovich

doctor of technical science, professor

Adizov Bobirjon Zamirovich

doctor of technical science

Leading organization:

Tashkent chemical-technological institute

Defense will take place on 11 december 2020 at 14⁰⁰ o'clock at the meeting of scientific council DSc 02/30.12.2019.K/T.35.01 under Institute of General and Inorganic Chemistry. Address: 77-a, Mirzo Ulugbek Street, Mirzo Ulugbek District, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60, Fax: (99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru.

Dissertation can be reviewed at the Information-resource Centre at the Institute of General and Inorganic Chemistry of AS RUz (registration number 33). (Address: 77-a, Mirzo Ulugbek Street, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60).

Abstract of dissertation was mailed by November 27, 2020.
(mailing report № 23, November 27, 2020 year).

B.S. Zakirov

Chairman of aScientific council
on awarding, of scientific degree Dr ch.sci., prof.

D.S. Salikhanova

Scientific secretary of Scientific council
on award of scientific degree, Dr tech.sci.

S.A. Abdurakhimov

Chairman of scientific seminar at scientific council on
awarding of scientific degree,
Dr tech.sci., prof.

INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

The aim of the research work is the study of isotherms, differential heats, entropy and thermokinetics of adsorption of polar, non-polar and quadrupole molecules in vapor and gaseous states in synthetic zeolites of 5A and FAU type.

The object of the research work is to identify the state, localization regularities and molecular mechanism of adsorption of ion-molecular complexes in the matrix.

The scientific novelty of dissertation research consists in the following:

full thermodynamic characteristics (ΔH , ΔG и ΔS) of isotherm of ammonia and benzene molecules adsorption in FAU-type zeolites with Na^+ and Li^+ cations and water and carbon dioxide molecules in 5A-type zeolites with Ca^{2+} and Na^+ cations were proved on the basis of two and three-term mathematical equations;

a wave-like form of the heat of ammonia and benzene adsorption in zeolites of FAU type and water and carbon dioxide in 5A zeolites was established;

it was found that the heat of benzene adsorption at S_{II} center of synthetic FAU zeolites is constant;

according to the amount of adsorbed gaseous ammonia and vaporous benzene in zeolites X, Y, LSX and FAU type, it was found that NaX zeolites have 8, NaY - 7, NaLSX - 12 Na^+ cations, LiX zeolites have 10.75, LiY - 6.87 and LiLSX - 12 Li^+ cations;

the high water sorption capacity of clay minerals CaA_2 in comparison with CaA_1 was proved;

it is determined that carbon dioxide binds oppositely located cations S_{III} and S_I , as well as S_{II} and S_I in zeolite 5A;

the migration of Na^+ and Li^+ cations in FAU zeolites during adsorption from hexagonal prisms and sodalite cavities in the supercage and Ca^{2+} и Na^+ from sodalite cavities in the supercage in 5A zeolites was proved.

Implementation of the research results. Based on scientific results obtained to determine the adsorption mechanisms of FAU and 5A zeolites:

The data of complete thermodynamic characteristics (ΔH , ΔG and ΔS) of adsorption in synthetic zeolites were used for differential heat, stoichiometric dimensions of the determination of the formation of coordination compounds in the FA-F7-012 project "Scientific basis for the synthesis, features and biological properties of new mixed-ligand coordination compounds of a number of metals of polyfunctional action "(Reference 4/1255-2609 of November 24, 2020 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan). As a result, it was possible to determine the differential heat, the stoichiometric dimensions of the coordination compounds;

analogues of synthetic zeolites X and LSX, introduced at the Chinaz Refinery for the purification of petroleum feedstock, intermediate products and products of processing of feedstock from benzene, homologues of aromatic hydrocarbons and sulfur-containing compounds (certificate of JSC "Kazbekneftmahsulot" dated June 28, 2019 N 20/11- 655). As a result, aromatic compounds released during oil refining were 8-10 times more effective than their homologues and other additives.

analogues of synthetic zeolites Y, introduced at the Chinaz Refinery when producing high-octane gasoline that meets Euro-5 standards (certificate of Ozbekneftmakhsulot JSC dated June 28, 2019 N 20/11-655). The result is gasoline that meets Euro-5 standards.

The structure and volume of the thesis. The thesis consists of an introduction, six chapters, a conclusion, a list of used literature and an attachment. The volume of the thesis is 198 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST of PUBLISHED WORKS

I бўлим (Iчасть; I part)

1. Рахматкариев Г.У., Усманова Ф.Г. Абдурахмонов Э.Б. Изотерма и дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите LiY// Узбекский химический журнал, (Ташкент), 2013, №1. - С. 13-16. (02.00.00, № 6)

2. Ахмедов У.К., Рахматкариева Ф.Г., Коххаров М.Х., Абдурахмонов Э.Б. СаА цеолитига карбонат ангидрид адсорбция энергетикаси// Композиционные материалы - 2019 й. № 2. С. 97-100. (02.00.00, № 4)

3. Эргашев О.К., Коххаров М.Х., Абдурахмонов Э.Б. СаА (M-22) цеолитида карбонат ангидрид газид адсорбциясининг энергетикаси// ФарДУ илмий хабарлар № 5. 2019 й. Б. 36-40. (02.00.00, № 17)

4. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б., Худойбергандов М.С. Энергетика адсорбции аммиака в цеолите NaX //Universum: химия и биология Выпуск: 6(60), июнь 2019. С.39-42. (02.00.00, № 2)

5. Эргашев О.К., Коххаров М.Х., Абдурахмонов Э.Б. Энергетика адсорбции диоксид углерода в цеолите СаА//Universum: химия и биология: научный журнал 2019 йил № 7(61) С. 23-26. (02.00.00, № 2)

6. Коххаров М.Х., Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б. Энергетика адсорбции воды в цеолите СаА//Наманган давлат унверситети илмий ахборотномаси 2019 й. № 9 С. 26-33. (02.00.00, № 18)

7. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б., Якубов Й.Ю., Абдулхаев Т.Д., Коххаров М.Х., Худайбергандов М.С. Энергетика адсорбции бензола в цеолите NaY //Universum: химия и биология Выпуск: 10(64), октябрь 2019. С. 33-37. (02.00.00, № 2)

8. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б., Абдулхаев Т.Д., Коххаров М.Х., Худойбергандов М.С. Синтетик LiLSX цеолитида бензол адсорбция изотермаси ва дифференциал иссиқлиги //Композиционные материалы. - 2019. -№4. Б. 21-25. (02.00.00, № 4)

9. Коххаров М.Х., Ахмедов У.К., Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б. Са₄Na₄A цеолитига углерод (IV) оксиди адсорбцияси энергетикаси //Наманган муҳандислик-технология институти илмий-техника журнали ТОМ 5 - №1, 2020 й. Б.142-148 (05.00.00, № 33)

10. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б., Жабборов А.О., Абдурахмонов А.Б. Закономерности адсорбции аммиака в наноструктурированном цеолите LiLSX//Universum: химия и биология Выпуск: 4(70), апрель 2020г. С. 39-43. (02.00.00, № 2)

11. Kokharov Mirzokhid Husanboevich, Axmedov Ulug' Karimovich, Rakhmatkarieva Firuza Gayratovna, Abdurakhmonov Eldor Baratovich Investigation of water sorption to Ca₅Na₃A zeolite at adsorption of micro calorimetric device // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 7, Issue 5, May 2020 y. P. 13939- 13944. (05.00.00, № 8)

12.Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г., Якубов Й.Ю., Абдулхаев Т.Д., Худайбергенов М.С. Дифференциальные теплоты адсорбции паров бензола в цеолите LiLSX //Universum: химия и биология Выпуск: 6(72), июнь 2020 г. С.60-63. (02.00.00, № 2)

13.Абдурахмонов Элдор Баратович, Эргашев Ойбек Каримович. Термокинетика адсорбции аммиака в цеолите NaLSX //Universum: химия и биология Выпуск: 8(74), август 2020 г. С.5-8. (02.00.00, № 2)

14.Абдурахмонов Э.Б. Энтропия адсорбции бензола в цеолите NaLSX //Universum: химия и биология Выпуск: 8(74), август 2020 г. С.12-15. (02.00.00, № 2)

15.Abdurakhmonov Eldor Baratovich, Rakhmatkarieva Firuza Gayratovna, Ergashev Oybek Karimovich Determination of ammonia's adsorption properties in NaLSX zeolite by calorimetric method // "International Journal of Materials and Chemistry" 2020, 10(2): 17-22 (02.00.00, № 13)

16.Abdurakhmonov E.B. Thermodynamics of benzene adsorption in NaLSX zeolite // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 7, Issue 10, Octabr 2020 y. P. 15314- 15320 (05.00.00, № 8)

17.Абдурахмонов Э.Б. NaLSX цеолитида аммиак адсорбцияси термодинамикаси //Kompozitsion materiallar. -2020. -№3. Б. 274-279. (02.00.00, № 4)

18.Rakhmatkariyeva F.G., Abdurakhmonov E.B., Yakubov Y.Y. Volumetric Analysis of Benzene Vapor Adsorption on LiLSX Zeolite in a High Vacuum Adsorption Device //International Journal of Advanced Science and Technology Vol. 29, No. 8, (2020), P. 3442-3448 (Scopus)

19.Abdurakhmonov E.B., Rakhmatkarieva F.G., Ergashev O.K., Ochilov G.M. Energetic Characteristics Of The Process Of Adsorption Of Benzene In Zeolites NaX And NaY //International Journal of Future Generation Communication and Networking Vol. 13, No. 4, (2020), P. 246–252 (Web of Science)

II бўлим (IIчасть; II part)

20.Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б. Термодинамика адсорбции паров бензола в цеолите NaX//Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) #6(63), 2019. С.42-45.

21.Рахматкариева Фируза Гайратовна, Абдурахмонов Элдор Баратович Изотерма, дифференциальные теплоты адсорбции паров бензола в цеолите NaY// I Международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы внедрения инновационной техники и технологий на предприятиях по производству строительных материалов, химической промышленности и в смежных отраслях” Фергана-2019 г. 24-25 мая 2 - том С.373-375.

22.Коххаров М.Х., Абдурахмонов Э.Б. СаА (М-34) цеолитига карбонат ангидрид адсорбция изотермаси ва дифференциал иссиқлиги // I Международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы внедрения инновационной техники и технологий на предприятиях по

производству строительных материалов, химической промышленности и в смежных отраслях” Фергана-2019 г. 24-25 мая 2019 года 2 – том. Б. 95-97.

23. Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г., Абдулхаев Т.Д., Каххаров М.Х. Синтетик LiLSX цеолитида бензол адсорбция дифференциал иссиқлиги // III Международная научно-техническая конференция «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов» 19-20 сентября 2019 г. С. 128-130.

24. Эргашев О.К., Абдурахмонов Э.Б., Коххаров М.Х. CaA(M-22) цеолитида сув адсорбцияси дифференциал энтропияси ва термокинетикаси // III Международная научно-техническая конференция «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов» 19-20 сентября 2019 г. С. 324-326.

25. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б., Ляпин С.Б., Якубов Й.Ю. LiLSX цеолитида бензол адсорбция изотермаси // III Международная научно-техническая конференция «Инновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и смазывающих материалов» 19-20 сентября 2019 г. С. 239-241.

26. Рахматкариева Ф.Г., Абдурахмонов Э.Б., Якубов Й.Ю., Ляпин С.Б. Термодинамические характеристики процесса адсорбции бензола в цеолитах NaX и NaY // I Международного Узбекско-Казахского Симпозиума “Актуальные проблемы развития химической науки и промышленности” 24-25 октября 2019 г. С. 120-125.

27. Коххаров Мирзохид Хусанбоевич, Абдурахмонов Элдор Баратович CaA цеолитига сувнинг адсорбцияланиш иссиқлиги ва мувозанат вақти // “Ўзбекистонда Илмий-амалий тадқиқотлар” мавзусидаги республика 16-сонли кўп тармоқли илмий масофавий онлайн конференция материаллари № 16. 2020 й. 2- июль. Б. 177-180.

28. Abdurakhmonov Eldor Baratovich. Differential heats of benzene adsorption in LiLSX zeolite // Eurasian Education, Science and innovation Journal Proceedings of the IV International scientific practical conference “Post-crisis development of Eurasian scientific cooperation” IV ISPC PCDESC 24-25 September 2020 Aachen, Germany Volume 3, October 2020. P.159-161.

29. Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. NaLSX цеолитида бензол адсорбцияси изотермаси // Ислом Каримов номидаги ТДТУ “Инновацион техника ва технологияларнинг атроф муҳит муҳофазаси соҳасидаги муаммо ва истиқболлари” мавзусидаги халқаро илмий-техник анжуман Тошкент-2020 й. 17-19 сентябрь Б.105-107.

30. Абдурахмонов Э.Б., Эргашев О.К. NaLSX цеолитида бензол адсорбцияси дифференциал иссиқлиги // Ислом Каримов номидаги ТДТУ “Инновацион техника ва технологияларнинг атроф муҳит муҳофазаси соҳасидаги муаммо ва истиқболлари” мавзусидаги халқаро илмий-техник анжуман Тошкент-2020 й. 17-19 сентябрь Б.107-109.

31. Абдурахмонов Э.Б. LSX русумидаги цеолитда бензол адсорбцияси энтропияси ва мувозанат вақти // Ислом Каримов номидаги ТДТУ “Инновацион техника ва технологияларнинг атроф муҳит муҳофазаси

соҳасидаги муаммо ва истиқболлари” мавзусидаги халқаро илмий-техник анжуман Тошкент-2020 й. 17-19 сентябрь Б.111-113.

32.Абдурахмонов Э.Б. Изотерма адсорбции паров бензола в цеолите NaLSX //Science, Research, Development #33 (Наука, Исследования, Развитие.#33) Франция, Париж 2020 г. 30 сентябрь. Р.69-71.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журналі» таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитура рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи: 3. Адади 100. Буюртма № 5.
«Тошкент кимё-технология институти» босмаҳонасида чоп этилди.
100011, Тошкент, Навоий кўчаси, 32-уй.