

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 02/30.12. 2019.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ЯКУБОВ ЙЎЛДОШ ЮСУПБОВЕВИЧ

**СИНТЕТИК ЦЕОЛИТЛАРДА ТУРЛИ ХИЛ ТУЗИЛИШЛИ
МОЛЕКУЛАЛАР АДСОРБЦИЯСИНИНГ ЭНЕРГЕТИКАСИ**

02.00.11. – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Тошкент–2021

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

Якубов Йўлдош Юсупбоевич

Синтетик цеолитларда турли хил тузилишли молекулалар адсорбциясининг энергетикаси..... 3

Якубов Йўлдош Юсупбоевич

Энергетика адсорбции молекул различного строения в синтетических цеолитах..... 29

Yakubov Yuldosh Yusupboevich

Energy of adsorption of molecules of different structure in synthetic zeolites..... 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**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ЯКУБОВ ЙЎЛДОШ ЮСУПБОВЕВИЧ

**СИНТЕТИК ЦЕОЛИТЛАРДА ТУРЛИ ХИЛ ТУЗИЛИШЛИ
МОЛЕКУЛАЛАР АДСОРБЦИЯСИНИНГ ЭНЕРГЕТИКАСИ**

02.00.11. – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Тошкент–2021

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.4.DSc/K96 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация 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.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Раҳматқариева Фируза Ғайратовна
кимё фанлари доктори

Расмий оппонентлар:

Исмоилов Ровшан Исраилович
кимё фанлари доктори, профессор

Акбаров Хамдам Икромович
кимё фанлари доктори, профессор

Кулдашева Шахноза Абдулазизовна
кимё фанлари доктори

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё-технология институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc 02/30.12.2019.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «22» январь 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 (1 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 2021 йил «8» январь куни тарқатилди.
(2021 йил 8-январьдаги № 1 рақамли реестр баённомаси)



КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунё микёсида бир қанча соҳалар учун зарур бўлган сифатли ёқилғи хомашёларини олишда, юқори сорбцион хусусиятга эга адсорбентлар, ҳамда катализаторларни ишлаб чиқиш, қўллаш ва улардан фойдаланиб, керакли хусусиятга эга бўлган углеводород газларини олиш, нефт ва газни қайта ишлаш жараёнларига кўп функцияли-узлуксиз фаолликка эга, шунингдек сорбцион ва каталитик структурали адсорбент ва катализаторларни жорий этиш, ҳамда янги турдаги маҳаллий хомашёлардан турли хил ғовакликдаги адсорбентларни ишлаб чиқиш катта аҳамиятга эга.

Жаҳонда бугунги кунга келиб табиий газ, нефт ва нефт маҳсулотларини кўшимчалардан тозалашда, ҳамда қуритишда ишлатиладиган цеолитлар олишда қуйидаги илмий ечимларни асослаш, жумладан, цеолит синтези учун мос келувчи хом ашёни танлаш; олинган цеолитларни физик-кимёвий, энергетик хусусиятларини назарий ва амалий жиҳатларини ўрганиш; уларни адсорбцион ва фаол каталитик хусусиятлари, структура ғовакларининг тузилиши, фаол марказлари сони, кучи ва табиатини аниқлаш; адсорбцион микрокалориметр қурилмаси орқали олинган адсорбентларнинг сорбцион жараёнларини тўлиқ энергия механизмини аниқлаш лозим.

Республикамизда кимё саноатини жадал ривожлантиришда табиий газ, нефт маҳсулотларини кўшимчалардан тозалашда ва қуритишда ишлатиладиган цеолитларни олишда кўплаб илмий тадқиқот ишлари амалга оширилди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «...саноатни юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори кўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқариш»¹ қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан кимё саноатини ривожлантиришда, табиий газ, нефт, нефт маҳсулотларини кўшимчалардан тозалашда ва қуритишда ишлатиладиган цеолитларни синтез қилиш ва уларни олиш технологиясини такомиллаштириш, фаол моддалар асосида янги адсорбентларни яратиш 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, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармонлари ва 2019 йил 3 апрельдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибadorлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарори, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган

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

вазифаларни амалга оширишда 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 Цеолитларни ассортиментини кенгайтириш, уларнинг адсорбцион хусусиятларини яхшилаш ва такомиллаштиришга йўналтирилган изланишлар жаҳоннинг етакчи халқаро илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан, Institute for Mineralogy - Leibniz University Hannover (Германия), Ишимбай ихтисослаштирилган катализаторлар кимё заводи (Россия), International Neutron Centre ILL (Гренобль, Франция), The Institute of Chemical Technology (Испания), Нейтрон тадқиқотлари халқаро маркази (Россия), Кимёвий физика институти (Хитой) ва Умумий ва ноорганик кимё институти (Ўзбекистон)да олиб борилмоқда.

Жаҳонда синтетик цеолитлар синтези ва уларни қўллашга оид олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: қўшимча катта бўшлиқли (ITQ-37) цеолитлар синтез қилинган (The Institute of Chemical Technology, Испания); AP-B, АГН-2, АРТ-1, БАУ ва МеКС углерод субстратларида металлорганик каркас тузилмалари яратилган (Физика-кимё ва электрокимё институти, Россия); синтетик А цеолитларни ($Li^+_4(H_2O)_4[Al_4Si_4O_{16}]$ -ABW), мавжуд бўлган ва нисбатан арзон хом-ашёлардан оддий усуллар билан юкори дисперсли шакллари олинган (Физика ва органик кимё институти, Грузия); аморфли титан фосфати TiP асосида сорбция материялини қабул қилувчи технология ишлаб чиқилган (Минерал маҳсулотлар ва ноёб элементлар технология ва кимёси институти, Россия).

Дунёда синтетик цеолитларни синтез қилиш ва таркибларини такомиллаштириш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда: жумладан уларнинг хусусиятларини ўзгартириш ва гидрофобликни кучайтириш учун цеолитлар таркибига органик гуруҳларни киритиш; органометаллик каркас (MOF) - ноёб хусусиятларга эга янги материаллар синтез қилиш; Beta, ZSM-12, ZSM-34 ва RUB-13 органик SDA ишлатмасдан адсорбентларни олиш технологиясини яратиш; ионли суюқликлардан фойдаланиб янги цеолит материаллари SIZ-1, SIZ-2, SIZ-3, SIZ-4, SIZ-5 маркали цеолитлар синтез қилинмоқда.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда олиб борилаётган бир қанча тадқиқот ишлари асосан, цеолитларнинг структураси ва уларнинг катионлар жойлашиш ҳолати кўпроқ ёритилган. Лекин ароматик, нормал занжир тузилишли алканлар, квадрупол, кутбли ва кутбсиз каби молекулалар

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>

адсорбцияси жараёнлари механизми, термодинамик хусусиятлари чуқур ўрганилмаган ва улар ҳақида маълумотлар тўлиқ келтирилмаган.

Хорижий олимлардан М.М.Дубинин (1960-1980 й.) биринчилардан бўлиб, калориметр усулида СаА цеолитларнинг изотермаларини аниқлаган. J.C.Moise, J.P.Bellat, A.Methivierлар адсорбцион калориметр усуларини қўллаб, Н.Н. Авгуль А.В. Киселев, Я.В. Мирский, М.В.Сердобовлар NaА цеолитида сув адсорбциясининг дифференциал иссиқлигини ва адсорбциянинг ўртача тўйинишигача бўлган қисмини ўрганишган. Xomeritakis, G. Tsapatsisлар гравиметр ва калориметр усулларида фаол марказларида водород катионли ZSM-5 цеолитида о-ксиллол, м-ксиллол ва п-ксиллоллар адсорбциясини ўрганган (1999). Bas Delphine, Goursot Annick, Weber Jacques, Wesolowski Tomasz лар ZSM-5 цеолитида CO₂ адсорбцияланиш механизмини аниқлаган (2004). Zhenhao Wena, Daqiang Yanga, Xuan Hea, Yunsheng Lia, Xuedong Zhu ZSM-5 цеолитида бензол молекулаларнинг адсорбцияланишни физикавий ва кимёвий хоссаларини аниқлашган (2016). Польшалик олим Wacław Makowski (2006) юқори кремнийли ZSM-5 цеолитида н-гептан, ҳамда унинг гомологлари адсорбциясини хроматографик усул орқали ўрганган.

Мамлакатимизда бу борада етук олимлардан К.С.Ахмедов бошчилигида илмий мактаб яратилган бўлиб, унинг вакиллари Э.А.Арипов, А.А.Агзамходжаев, С.С.Хамраев, С.З.Мўминов, С.А.Абдурахимов, С.Н.Аминов, У.К.Ахмедов, Х.И.Акбаров, Г.Р.Нарметова, И.Д.Эшметов, Д.С.Салиханова, Ш.А.Қўлдашева, Д.Ж.Жумаева ва бошқалар турли хил кўмир, синтетик, ҳамда табиий минерал сорбентлар намуналарида ҳар хил молекулаларнинг адсорбцияланишини, юқори вакуумли Мак-Бен-Бакра қурилмасида цеолитлар адсорбцияси изотермалари ва энергетикаларини ўрганганлар. Г.У.Рахматқариев раҳбарлигида илмий мактаб яратилган бўлиб, унинг вакиллари Х.Р.Жалолов, Т.Рахматуллаева, Х.Н.Бахронов, В.Қ.Чориев, С.Д.Қурбонов, О.К.Эргашев, Ф.Г.Рахматқариева, Э.Б.Абдурахмонов, Ғ.А.Долиев, Т.Д.Абдулхаев, М.Х.Коххаров ҳамда бошқалар томонидан А, Х, Y ва MF1 русумидаги цеолитларни, гил минералларни, аэросил, мусковит, силикагел, рутил ва бошқа адсорбентларни юқори вакуумли адсорбцион-калориметрик қурилма билан шунингдек, уларда борадиган ютилишнинг дифференциал иссиқлиги, изотермаси, термокинетикаси ва энтропиясини ўрганган. Адабиётлардаги маълумотлар таҳлили шуни кўрсатадики, водород, калий, ҳамда аммоний катионли ZSM-5 типдаги цеолитларда ароматик, квадрупол, нормал занжирли алканлар, қутбли ва қутбсиз тузилишли молекулаларнинг адсорбция жараёнлари механизми, термодинамик хусусиятлари чуқур ўрганилмаган ва улар ҳақида маълумотлар деярли учрамайди. Булардан ташқари, асосан адсорбция жараёни рентген, хроматографик, спектроскопия усулларда тадқиқот ишлари олиб борилган бўлиб, калориметр усулида ўрганилган илмий тадқиқот ишлари ҳақида маълумотлар кам учрайди.

Диссертация тадқиқотининг бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.

Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-Ф-7-010 рақамли “Наноструктурали фожазит типдаги цеолитлар панжараси юзасида ион-молекуляр кластерларни энергетикаси, тузилиши ва жойлашиши” (2017-2020 й.й.), ҳамда ФА-Ф7-012 рақамли “Полифункционал таъсирли катор металлларнинг янги аралаш лигандли координацион бирикмаларининг синтези, тузилишларининг ўзига хослиги, реакция қобилиятлари ва биологик хоссаларининг илмий асослари” (2017-2020 й.й.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади H^+ , K^+ , NH_4^+ -ZSM-5 типдаги цеолитларда турли хил тузилишли газ ва буғ молекулалари адсорбциясининг асосий термодинамик хусусиятлари, изотермаси ҳамда механизмини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

адсорбцион – калориметрик усул ёрдамида KZSM-5, HZSM-5, NH_4 ZSM-5 цеолитларида турли хил адсорбатлар, яъни н-гептан, н-гексан, сув, метил ва этил спиртлари, аммиак, CO_2 , бензол, орто-, мета-, пара- ксилоллар ҳамда триэтиламинлар адсорбциясининг асосий термодинамик хусусиятлари ва изотермасини ўрганиш;

ўрганилган молекулаларининг 303 К да модданинг тўйиниш буғ босимигача бўлган адсорбцияланишни молекуляр механизми ва ҳосил бўлган ион-молекуляр комплексларини тузилиши ҳамда сонини аниқлаш;

цеолит матрицасидаги ион-молекуляр кластерларнинг ҳолати, конформация ва локализациясини аниқлаш;

цеолит структурасидаги термокинетик адсорбция ва катионларнинг кўчиб ўтиш (миграция) қонуниятини ўрганиш;

адсорбция изотермаларини тадқиқ қилиш, шунингдек уларни микроғовакларни ҳажмий тўйиниш назариясининг (МХТН) икки ва уч ҳадли тенгламалари орқали тавсифлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида адсорбент H^+ , K^+ , NH_4^+ -ZSM-5 цеолитларининг битта элементар ячейкаси HZSM-5 – $H_{3,25}Al_{3,25}Si_{92,75}O_{192}$; KZSM-5 – $K_{3,6}Al_{3,6}Si_{92,4}O_{192}$; NH_4 ZSM-5 – $(NH_4)_{1,35}Al_{1,35}Si_{94,65}O_{192}$ ва адсорбатлардан н-гептан, н-гексан, сув, метил ва этил спиртлари, аммиак, CO_2 , триэтиламин, бензол ҳамда орто-, мета-, пара- ксилоллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг предмети кимёвий модификация, идентификация, физик - кимёвий хоссалар, сорбция, хемосорбция, десорбция, системаларнинг матрицасидаги ион–молекуляр комплексларнинг ҳолати, локализация, дифференциал иссиқлик, изотерма, энтропия ва термокинетикасини аниқлашдан иборат.

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

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

н-Гептан, н-гексан, сув, метил ва этил спиртлари, аммиак, CO_2 , триэтиламин, бензол, ҳамда орто-, мета-, пара- ксилолларнинг H^+ , K^+ , NH_4^+ -ZSM-5 цеолитида адсорбцияланиши асосий термодинамик тавсифлари (ΔH , ΔG ва ΔS) ва изотермаси олинган, ҳамда адсорбция изотермасини

микроҗовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясининг (МХТН) икки ва уч ҳадли математик тенгламалари асосида исботланган;

Адсорбция жараёнида HZSM-5 цеолитининг ён каналларидан тўғри ва зигзак каналлар кесишиш бўшлиқларига протонларнинг кўчиши, K^+ , NH_4^+ - ZSM-5 цеолитларида эса K^+ ва NH_4^+ катионларининг миграцияси кузатилмаганлиги исботланган;

KZSM-5 цеолитида углерод диоксид адсорбциясини тўйинишига яқин тример ҳолатдаги ион-квадрупол комплекс $(CO_2)_3/K^+$ ҳосил бўлиши аниқланган;

ZSM-5 цеолитларида метанолнинг адсорбциясида метокси гуруҳи K^+ ҳамда H^+ катионлар билан ўзоро таъсирлашиб, фақат 1 : 1 нисбатда тўғри ва зигзак каналларида “S” кўринишидаги комплекс, 1 : 4 нисбат билан эса тўғри ва зигзак каналлари кесишмасида тетраэдрик $\{CH_3O\}_4H^+$ комплекс ҳосил қилиши исботланган;

Цеолит марказларида жойлашган катионларнинг фаоллиги ошиб бориши билан уларда адсорбция нисбатининг ошиши исботланди. Масалан, фаол марказида H^+ бўлган ZSM-5 цеолитига ўртача 17 та $H_2O/э.я.$ тўғри келса, KZSM-5 цеолитида 36 та $H_2O/э.я.$, адсорбцияланиши аниқланди;

Цеолитларда сув, метанол ва этанолни адсорбцияланиши вақтида адсорбция мувозанатини ўрнатиш вақти секин ($a < 2,4$ ммоль/г) ва тез ($a > 2,4$ ммоль/г) бориши аниқланган.

ZSM-5 цеолитлари анологининг ташқи сиртига триэтиламин адсорбциясининг термодинамик хусусиятларини аниқлаш натижасида цеолитнинг ташқи юзасида 2 хил турдаги адсорбцион марказларнинг мавжудлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

ZSM-5 цеолитида н-гептан, н-гексан, сув, метил ва этил спиртлари, аммиак, CO_2 , триэтиламин, бензол, ҳамда орто-, мета-, пара- ксилолларнинг молекулаларининг адсорбцияларининг термодинамик ва иссиқлик эффекти жараёнларида бир қанча назарий ва амалий тадқиқотлар натижалари янги авлод цеолитларини, яъни маҳаллий хом-ашёлардан самарали сорбентларни синтез қилиш имконияти яратилган;

CH_2 -гуруҳидан чиқадиган адсорбция иссиқлиги пастлиги, яъни иссиқлик инкременти ~ 10 кЖ/моль га тенг бўлиб, гомологик қатор сонига қараб адсорбция иссиқлигини олдиндан аниқлаш имконияти асосланган;

«Чинос НКІЗ» МЧЖда автомобил бензини таркибидаги қўшимча ароматик бирикмалардан (бензол) ва олтингугуртли бирикмалардан тозалаш, шунингдек дизел ёқилғисини таркибидаги зарарли азот бирикмалари ва олтингугуртли моддалардан адсорбция қилиб ажратиб олиш имкониятлари асосланган;

«Чинос НКІЗ» МЧЖда асос мойлари ва оқова сувларидан экология учун ҳафвли бўлган аммиак, ҳамда бензол моддаларини самарали тозалаш имконияти яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Фойдаланилган кимёвий (элемент, гравиметрик) ва физик-кимёвий (дифференциал термокинетик

тахлил, калориметрик) таҳлил натижалари, тажриба-лаборатория қурилмаларида синовдан ўтганлиги билан тасдиқланади. Олинган маълумотларни қайта ишлаш Стюдент критерияси ёрдамида ўртача қийматнинг ишончлилиқ интервали орқали қийматларни ҳисоблаган ҳолда статик таҳлил қилинди.

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 билишга асос бўлиб хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти турли хил молекулаларнинг адсорбентларга адсорбцияланишини бошланғичдан то тўйиниш босимигача бўлган тўлиқ механизми ва молекулаларнинг фаол марказлардаги катионлар билан ҳосил қилган ион-молекуляр комплексларини ўрганилиши янги сорбентларнинг олиниши ва қўлланиши учун хизмат қилади. Бундан ташқари ОТМ магистр талабаларига физик ва коллоид кимё фанидан ўтиладиган махсус курсларида қўлланилади. Тадқиқот қилинган адсорбентлар бензин ва дизел ёқилғиларини органик бирикмалардан, ароматик бирикмалар, азотли бирикмалар, ҳамда олтингугурт бирикмаларидан тозалашда ва қуриштиришда; ишлаб чиқиш корхоналарида техник оқова сувларини тозалашда; олинган маълумотлар эса маҳаллий минерал хом ашёдан молекуляр ғалвирларни синтез қилишда асос сифатида тавсия этилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Юқори вакуумли адсорбцион калориметрик қурилма ёрдамида юқори аниқликдаги адсорбциянинг тўлиқ термодинамик тавсифлари (ΔH , ΔG ва ΔS) бўйича олинган илмий натижалари асосида:

MFI (ZSM-5) цеолитларида адсорбцион-калориметр усули ёрдамида олинган адсорбциянинг дифференциал иссиқлиги, изотермаси, энтропияси ва термокинетикалари асосида олинган натижалар ФА-Ф7-012 рақамли “Полифункционал таъсирли қатор металлларнинг янги аралаш лигандли координацион бирикмаларининг синтези, тузилишларининг ўзига хослиги, реакция қобилиятлари ва биологик хоссаларининг илмий асослари” мавзусидаги фундаментал лойиҳада турли хил тузилишли ва фаол марказга эга координацион бирикмаларда сорбцияланиш хоссасининг механизмларини аниқлашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академиясининг 2020 йил 28 октябрдаги № 4/1255-2327-сонли маълумотномаси). Натижада, цеолитлар ва координацион бирикмаларнинг таркибидаги атом, молекулалар ва ионлардаги боғлар табиати, ҳамда энергиялари аниқланиб, турли физик-кимёвий хоссалари, шунингдек термодинамик хусусиятларини аниқлаш имконини берган;

ZSM-5 типдаги цеолитлар аналоглари «Чиноз НКИЗ» МЧЖда автомобил бензинини таркибидаги қўшимча ароматик бирикмалардан (бензол) ва олтингугуртли бирикмалардан тозалашда, ҳамда дизел ёқилғисини

зарарли моддалардан, яъни азотли бирикмалар ва олтингугуртли моддалардан тозалаш ишланмалари “Ўзбекнефтгаз” АЖни 2021-2023 йиллардаги истиқболли режаларига киритилган. («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2020 йил 14 декабрдаги 03-17-5/158-сон маълумотномаси). Натижада автомобил бензини таркибидаги кўшимча ароматик бирикмалардан (бензол) ва олтингугуртли бирикмалардан тозалаш даражасини 3-10 баробарга ошириш имконини, шунингдек дизел ёқилғисини таркибидаги зарарли азот бирикмалари ва олтингугуртли моддалардан тозаланиш даражасини 80% ва 93,75% ошириш имконини берган;

ZSM-5 типдаги цеолитлар аналоглари «Чиноз НҚИЗ» МЧЖ да асос мойлари ва оқова сувларидан экология учун ҳафвли бўлган аммиак, ҳамда бензол моддаларини ажратиб олиш усуллари “Ўзнефтмахсулот” АЖни 2020-2023 йиллардаги истиқболли режаларига киритилган. («Ўзнефтмахсулот» АЖнинг 2019 йил 26 июлдаги 29/15-1395-сон маълумотномаси). Натижада аммиак ва бензол моддаларини ажратиб олишни мос равишда руҳсат этилган кўрсаткич қийматларидан 0,01 мг/л ва 0,002 мг/л га камайтириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари, жумладан, 7 та халқаро ва 7 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 27 та илмий иш ва 1 та монография нашр этилган, шундан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссиясининг илмий ишлар учун натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 12 та мақола, жумладан, 2 та скопус базасидаги, 6 таси хорижий журналларда ва 4 таси республика журналларида нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 187 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 ишончлилиги 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 **“ZSM-5 цеолитлари фаол марказларининг ноёблиги, тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари (адабиётлар шарҳи)”** деб номланган биринчи бобида, ZSM-5 цеолитларини батафсил тузилиши

яъни уларни каркаси ва фаол марказларидаги атомларни сони ва жойлашишларини дунё олимлари томонидан турли хил усуллар билан ҳам аниқланган.

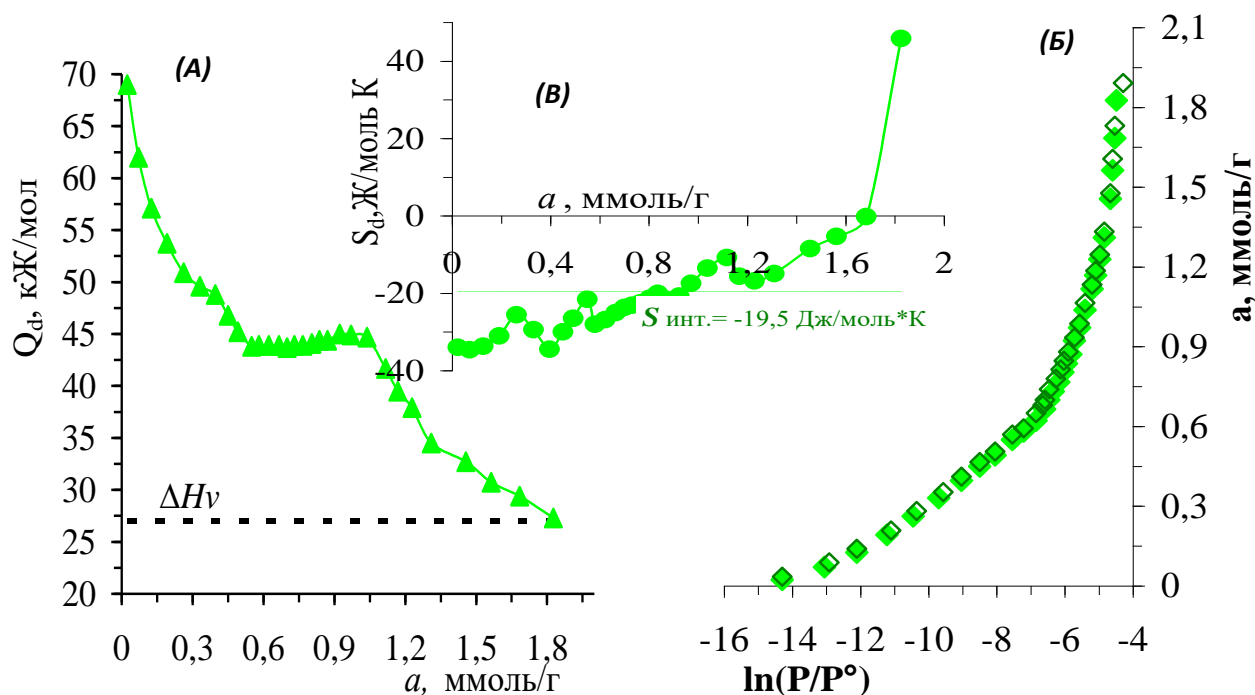
Бундан ташқари бу бобда ZSM-5 цеолитларини ўзига хос хусусиятлари, яъни гидрофоб табиати ҳақида қаттиқ агрегат ҳолатга эга бўлган ZSM-5 цеолитлари билан турли хил тузилишга эга бўлган буғ ва газлар чегарасида амалга ошувчи жараёнлар, асосан, юзалар кимёси ва қаттиқ фазаларнинг ғовакдор структураси ва фаол марказлар билан адсорбцияси ифодаланган. Кимё технологияси учун адсорбентларни олишда табиий адсорбентлар ва улар асосида физикавий ва кимёвий модификация йўли билан олинган адсорбентлар ўртасида борадиган тадқиқотлар амалга оширилиш ишларини солиштириб шарҳланган.

Калориметрик ва бошқа усулларда турли хил сорбентларни адсорбцион термодинамик хусусияларини аниқлаш ва фаол марказларида кечадиган ютилиш соҳалари таҳлили тўғрисидаги олиб борилган хорижий ва республикамиз олимларининг изланишлари ҳам шу бобдан ўрин эгаллаган.

Диссертациянинг **“ZSM-5 цеолитларида ноорганик моддалар молекуллари адсорбцияси тамойиллари”** деб номланган иккинчи бобида, углерод диоксид, аммиак, сув молекуллари адсорбциясига бағишланган бўлиб, унда тажриба ишлари маълумотларидан адсорбциянинг изотермаси ва асосий термодинамик хусусиятлари батафсил ёритилган.

KZSM-5 цеолитда CO_2 нинг адсорбцияланиши. 1а-расмда KZSM-5 цеолитда 303 К да CO_2 нинг адсорбция дифференциал иссиқлигининг эгри чизиғи кўрсатилган. Цеолитнинг тўйиниши ортиб бориши билан иссиқликнинг поғонасимон камайиши ҳосил бўлиб, у уч қисмда характерланади. Биринчи қисмда карбонат ангидрид адсорбцияси дифференциал иссиқликнинг 69 кЖ/моль дан 43,8 кЖ/моль гача камайиши ~ 0,55 ммоль/г да кузатилди. Сўнгра ~43,8 кЖ/моль дан 45,2 кЖ/моль гача иссиқлик кичик ўсиш билан CO_2 молекуллари 1,11 ммоль/г миқдор адсорбцияланади. Адсорбцияни учинчи қисми ~1,11 ммоль/г дан поғона ҳосил қилиб, 1,8 ммоль/г гача бўлиб, бу қиймат 27 кЖ/моль, яъни CO_2 нинг конденсация иссиқлик қиймати яқинида кузатилади. Биринчи қисмнинг давомийлиги (0,55 ммоль/г гача) айнан цеолитнинг элементар ячейкаси таркибидаги катионлар сонига мос келади. Бу қисм цеолит матричасида CO_2 нинг катионлар билан ион-квадрупол комплексига мос келади ва $\text{CO}_2:\text{K}^+$ мономер комплексини ҳосил қилишидан далолат беради. Цеолит матричасининг ўзида 303К да карбонат ангидридни адсорбцияламаслигини ҳисобга олсак, иккинчи қисмда ZSM-5 цеолит матричасида димер комплекс $2\text{CO}_2:\text{K}^+$ ва учинчи қисмда эса тример комплексини $3\text{CO}_2:\text{K}^+$ ҳосил бўлишини ифодалайди. KZSM-5 даги катионли марказлар турлича бўлади ва адсорбция энергиясида катта фарқ қилади.

KZSM-5 цеолитда карбонат ангидриднинг адсорбция изотермаси ярим логарифмик координаталарда келтирилган (1б-расм). Кичик тўйиниш учун мувозанат босимлари $P/P^\circ=3,5 \cdot 10^{-5}$ га етади.



1–расм. 303К да KZSM-5 цеолитида CO_2 адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (А), Штрих чизик - 303К да CO_2 конденсацияси. изотермаси (♦ – эксперимент қийматлари, ◇ – МХТН орқали ҳисобланган қийматлар) (Б) ва энтропияси (В)

~0,55 ммоль/г адсорбциягача катионларнинг умумий сонига тўғри келиб, изотерма чизиғи эгилувчан кўринишда кўтарилади, кейин адсорбция ортиши билан деярли тўғри чизикли бўлади. KZSM-5 цеолитида CO_2 адсорбция изотермаси икки хадли микрофовакларни ҳажмий тўйиниш назариясининг (МХТН) тенгламаси билан тафсивланади (1б-расм).

$$a = 1,52 \exp[-(A/12,4)^4] + 0,33 \exp[-(A/1,8)^8]$$

бу ерда a -ммоль/г даги адсорбция ва $A = R \cdot T \ln(P^0/P)$ 1 ммол газни сиртдан (босим P^0) мувозанат газ фазасига (босим P) ўтказиш иши.

1-расмдан кўринадики ҳисобланган назарий маълумотлар билан тажриба қийматлари бир-бирига муносиб эканлигини кўриш мумкин.

KZSM-5 цеолитида карбонат ангидриднинг адсорбция энтропия ўзгариши изотерма ва дифференциал қийматлари асосида (ΔS_d) Гиббс-Гельмгольцнинг дифференциал моляр энтропияси тенгламаси ёрдамида ҳисобланди.

$$\Delta S_a = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_a - \lambda) + RT \ln 760/P}{T}$$

CO_2 адсорбция жараёнидаги энтропия ўзгариши стандарт шароитдаги ҳолати учун ҳисобланди. Бунда λ бу CO_2 нинг 303 К даги конденсация иссиқлиги ҳисобланади, ΔH ва ΔG – модданинг адсорбция вақтидаги стандарт ҳолатдан адсорбцияланган ҳолатга ўтишидаги энтальпия ва эркин энергиясининг ўзгариши.

Ўртача энтропия графигидан ҳар бир нисбатдаги ион-молекуляр комплекс ҳосил бўлишида энтропия қийматининг кескин ўзгаришини кўришимиз мумкин. Жумладан, адсорбциянинг бошланғич қисмида дифференциал иссиқликга мувофиқ, (ΔS_d) энтропия эгри чизиклари ~0,56

ммоль/г тўйинишгача тўлқинсимон кўтарилади, кейин у доимий ва тўйиниш тугашига яқинроқ деярли бир хил ўсишда давом этади. Карбонат ангидриднинг катионлар билан 1:1 нисбатдаги ўзаро таъсири қуйи энтропия қийматларида амалга ошади. Энтропия $-28 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$ дан $-10 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$ гача қисман эгилиш билан чизикли кўтарилиб, адсорбция миқдори 1,12 ммоль/г бўлганда, яъни карбонат ангидрид билан катион димер комплекси $2\text{CO}_2:\text{K}^+$ дан сўнг поғона ҳосил қилиб камайишни бошлайди. $3\text{CO}_2:\text{K}^+$ ион-молекуляр комплекси ҳосил бўлишида энтропия ўзгариши кам таъсир кўрсатади ва у деярли доимий бўлади. Адсорбциянинг ўртача молекуляр энтропияси $-19,5 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$ бўлиб, у суяқ CO_2 нинг энтропиясидан анча пастда ва цеолит каналларидаги адсорбцияланган молекулаларнинг ҳаракатчанлиги чекланганлигини кўрсатади (1в -расм).

HZSM-5 ва KZSM-5 цеолитларида аммиак адсорбцияланиши. $\text{H}_{3,25}\text{ZSM-5}$ цеолитда аммиакнинг дифференциал адсорбция иссиқлиги (кЖ) эгри чизик орқали ифодаланиб, у босқичма-босқич характерга эга (2а-расм). Адсорбция иссиқлиги 180 кЖ/моль дан бошланиб ва босқичма-босқич суяқ азотнинг конденсация иссиқлиги 20 кЖ/моль гача камаяди. Адсорбциянинг бошланғич тўйиниш поғонасида асосли - NH_3 молекуласи билан протонларнинг стехиометрик ўзаро таъсири акс этиб, бунда кимёвий адсорбция ходисаси кузатилади. Ўрганилган HZSM-5 цеолитида жами 3,22 ммоль/г аммиак молекулалари адсорбцияланиб, шундан 2,2 ммоль/г NH_3 протонларга адсорбат-адсорбент, 1 ммоль/г адсорбат-адсорбат ҳосил қилиши билан боради. Ўртача ҳар бир водород ионга 4 та аммиак молекуласи адсорбцияланади. Шундай қилиб, 180 дан 64,87 кЖ/моль гача бўлган биринчи юқори энергияли поғона ўзгаради, яъни 0,55 ммоль/г аммиакнинг ҳар бир протонларидаги адсорбцияси 1:1 нисбатда намоён бўлади. Давомийлиги 64,87 ммоль/г дан 41 кЖ/моль гача бўлган иккинчи поғона катионларига 1,12 ммоль/г бўлган аммиак адсорбцияланишини $2\text{NH}_3:\text{H}^+$ ион-молекуляр комплекс ҳосил бўлишини кўрсатади. Кейинги 2 та аммиак молекулалари адсорбция иссиқлиги деярли ўзгармас, яъни $\sim 30 \text{ кЖ/моль}$ иссиқлик билан адсорбцияланиб, $4\text{NH}_3:\text{H}^+$ ион-молекуляр комплекс ҳосил бўлади. Адсорбциянинг кейинги босқичларида адсорбция дифференциал иссиқлиги 303К ҳароратда 2 та молекула аммиак адсорбат-адсорбат ўзаро бирикиб, суяқ аммиакнинг конденсация иссиқлигигача тушади.

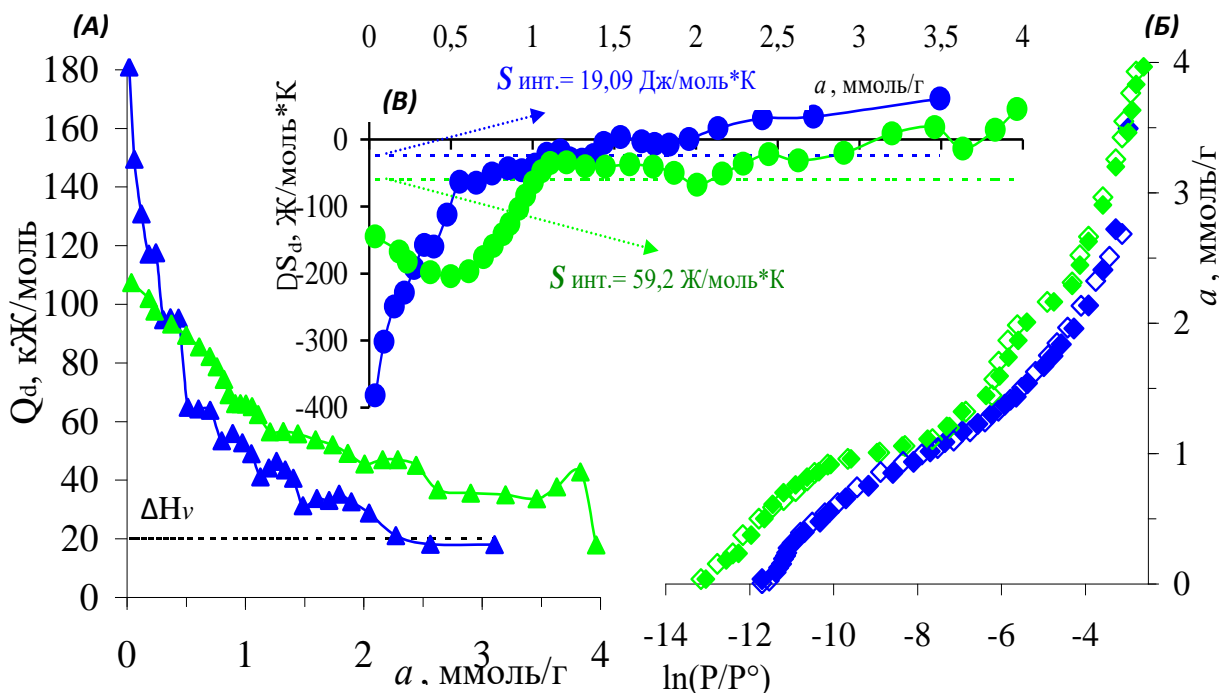
KZSM-5 цеолитида аммиак адсорбциясининг дифференциал иссиқлиги 2а-расмда кўрсатилган. Адсорбция иссиқлиги поғонали кўринишда бўлади. Аммиак адсорбциясини ўрганишда тасодифан $\text{K}^+(\text{NH}_3)_7$ комплекси ҳосил бўлиши аниқланди. Марказда калий катиони атрофида 21 та водород атомларидан иборат бўлган ўрам ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган бу ўрам ўзининг ўлчамига кўра фақат тўғри ва зигзак каналларнинг кесишиш чорраҳасида жойлашиши мумкин.

Дастлабки турли кристаллографик позицияларда K^+ катионлари билан аммиакнинг адсорбцияси уч хил бўшлиқ билан боғлиқ. Адсорбция бу бўшлиқларнинг асосан иккитасида боради. Бунда катионлар шартли равишда K^{I} ва K^{II} деб аталади. Аммиак K^{I} да 2:1, K^{II} да эса 1:1 нисбатда

адсорбцияланади. Бундан кейин ҳам бу нисбат сақланиб қолади ва тўйиниш сўнггида K^+I га 4 та NH_3 , K^+II га эса 3 та NH_3 адсорбланади.

2б-расмда K^+ ва H^+ ZSM-5 цеолитларида аммиак адсорбциясини ярим логарифмик координата изотермаси кўрсатилган. Умумий ҳолда адсорбция изотермаси эгилувчан характерга эга. Паст босимларда аммиак молекулалари протон билан кучли таъсирлашади. Бу натижалардан қизиқарли ҳолат шундан иборатки, бир хил тўйинишда адсорбция изотермаси дифференциал иссиқлик эгри чизиғи босқичларида бир-бири билан корреляция ҳодисаси содир бўлади.

HZSM-5, KZSM-5 цеолитларида аммиак адсорбция изотермаси 2б-



2–расм. 303K да K^+ ва H^+ -ZSM-5 цеолитида аммиак адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (А), Штрих чизик - 303K да NH_3 конденсацияси, изотермаси (K^+ -♦ ва H^+ -♦ – эксперимент қийматлари; K^+ -◇ ва H^+ -◇ – МХТН орқали ҳисобланган қийматлар) (Б) ва энтропияси (В)

расмда яримлогарифмик координаталарда кўрсатилган. Цеолитларда аммиак адсорбцияси изотермаси МХТН нинг уч ҳадли тенгламаси билан тўла таърифланади: HZSM-5 цеолити учун куйидагича;

$$a=0,4\exp[A/28,24]^{40}+0,4\exp[A/24,71]^{15}+2,48\exp[A/11,02]^2$$

KZSM-5 цеолити учун биринчи ҳади $a_{01} = 2,84$ ммоль/г, $E_1 = 30,8$ кЖ/моль ва $n_1 = 7$; иккинчи ҳади $a_{02} = 0,65$ ммоль/г, $E_2 = 17,33$ кЖ/моль ва $n_2 = 3$; учинчи ҳад учун $a_{03} = 0,57$ ммоль/г, $E_3 = 9,41$ кЖ/моль ва $n_3 = 5$; кўрсаткични кўрсатади. Бу назарияда олинган адсорбция графиги тажрибада олинган изотерма билан тўла мос келади.

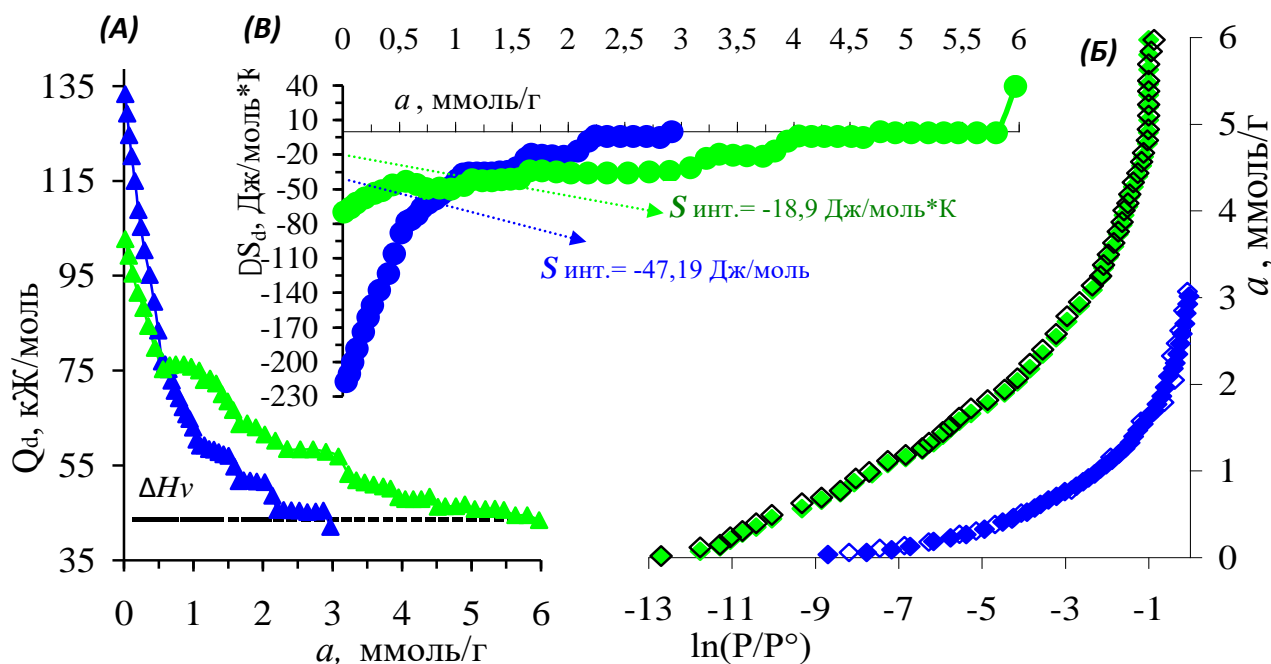
Цеолитларда аммиак адсорбциясининг иссиқлик ва энтропиянинг поғонали характерига мувофиқ у полиэкстремал шаклга эга бўлиб, ҳар бир поғонада адсорбциянинг энтропия ўзгариши акс этган. Аммиак адсорбциясини (ΔS_d) энтропияси Гиббс–Гельмгольц тенгламаси бўйича изотермалар ва адсорбциянинг дифференциал иссиқлигидан ҳисобланади.

Бошланғич энтропия эгри чизиғи суяқ аммиакнинг энтропия сатҳидан пастда жойлашган бўлиб, адсорбция миқдори ортиб бориши билан

тўлқинсимон ўсади (2в-расм). Дастлабки минтақада қаттиқ аммиакнинг энтропияси -380 Ж/моль*К ва ~ -204 Ж/моль*К қийматларини ташкил этади. Бу эса аммиакнинг кичик тўйинишларда кучли локализациясини кўрсатади. Агар аммиак энтропиясининг ўртача интеграл қиймати -58 ва $-65,5$ Ж/моль*К эканлигини ҳисобга олсак, цеолит матрицаларида аммиакнинг ҳаракатчанлиги умуман тормозланган ҳолатда бўлади.

H^+ ва K^+ ZSM-5 ларда адсорбция мувозанатини ўрнатиш вақти $a=1,45$ ммоль/г гача жуда секин, яъни 12 соатдан бошланиб, 1,5 соатгача этади. Бундан ташқари, тўйиниш ошганда жараён тезлашади ва мувозанат жуда тез 2-3 соат вақт ичида ўрнатилади.

KZSM-5 ва HZSM-5 цеолитларида сув адсорбциясининг изотермаси, дифференциал иссиқлиги, энтропияси ва иссиқлик мувозанат вақти. 3а-расмда цеолитларда сув буғлари адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари ҳам келтирилган. Адсорбциянинг бошланғич иссиқликлари кучли адсорбцияланган сувнинг микдори $H_2O:H^+$ ва $2H_2O:K^+$ схемаларига мос келади. HZSM-5 цеолити иссиқликларининг чизиқли тушиб кетиши асосий каналлар ташқарисида сув томонидан экранлашган позициясидаги протонларни чиқариб олишидан далолат беради. Иккинчи, учинчи ва



3-расм. 303К да K^+ ва H^+ -ZSM-5 цеолитларида H_2O адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (A), Штрих чизиқ - 303К да H_2O конденсацияси, изотермаси (K^+ - \diamond ва H^+ - \diamond - эксперимент қийматлари, K^+ - \diamond ва H^+ - \diamond -МХТН орқали ҳисобланган қийматлар) (Б) ва энтропияси (B)

тўртинчи молекулаларнинг адсорбцияси 75,3-45,61 кЖ/моль қийматидаги оралиғидаги иссиқликда ўтади ва яқунлангандан кейин эса 41,67 кЖ/моль гача кескин тушиб кетади ва тетраэдрик ион – диполли комплекс ҳосил қилади. Катионга нисбатан олинганда цеолитда жами 5 та сув молекуласи адсорбцияланади. KZSM-5 цеолитида сув буғлари адсорбцияси дифференциал иссиқликлари келтирилган. K^+ ва сувнинг 8 та молекуласидан иборат комплекслар тўғри ва зигзак каналларнинг кесишмаларида жойлашади. Тўлик

адсорбция катионга нисбатан ҳисобланганда сувнинг 11 та молекуласини ташкил қилади.

Цеолитларда сув адсорбциясининг изотермаси ярим логарифмик координаталарда келтирилган (3б-расм) ва у паст бўлган босимда ботик кўринишга эга. Бу эса ўзаро кучли таъсирланувчи адсорбцион марказларнинг мавжудлигидан далолат беради. HZSM-5 ва KZSM-5 цеолитларида мос равишда сув адсорбциясининг МХТН тенгламаси билан тавсифланган (3б-расм). У адсорбентни нолдан то тўйинишгача уч ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тасвирланади:

$$a = 1,48 \cdot e^{-\left(\frac{A}{14,18}\right)^2} + 0,74 \cdot e^{-\left(\frac{A}{5,26}\right)^2} + 0,78 \cdot e^{-\left(\frac{A}{0,99}\right)^1}$$

$$a = 2,203 \exp[-(A/36,65)^2] + 1,531 \exp[-(A/8,26)^2] + 2,333 \exp[-(A/3,77)^2]$$

KZSM-5 цеолитида сув адсорбциясининг (ΔS_a) энтропияси максимал қийматидан (69,3 Ж/К·моль) нол чизигигача чизиқли равишда ошиб боради (3в-расм). Нол чизиги K^+ катионига (0,56 ммоль) нисбатан битта сув молекуласи адсорбциясидаги суяқ сув энтропияси сифатида олинган. Кейинчалик ΔS_a тўлқинсимон равишда ўзгаради, яъни 2 N/M (N/M - хар бир катионга адсорбцияланган адсорбатлар сони) адсорбцияда максимум орқали ўтади (-41,3 Ж/К·моль), 1,8 N/M адсорбциясида минимал қиймат орқали ўтади (-50 кЖ/К·моль). Кейинги ўринда KZSM-5 цеолити сув молекулалари билан тўлиши ортиши сайин, ΔS_a нинг қиймати 11 N/M адсорбциясида 39,3 Ж/К·моль гача ошиб боради. Умуман айтганда K^+ катионлари билан боғланган сув молекулаларининг харакатчанлиги суяқ сувнинг харакатчанлигига жуда яқин.

HZSM-5 цеолитида ҳам сув адсорбциясининг молли дифференциал энтропиясини (ΔS_a) тўлдирилиш билан боғлиқлиги келтирилган Бошланғич соҳада HZSM-5 цеолити сув адсорбциясининг энтропияси -220 дан 0 Ж/моль*К гача ошиб боради. 1,65 ммоль/г адсорбцияда энтропия -19 Ж/моль*К қийматга эга бўлади, кейинчалик эса 1,9 ммоль/г да -23 Ж/моль*К гача тушиб кетади. Ундан кейин энтропия тўлқинсимон равишда ошиб боради. $a = 2,97$ ммоль/г қийматида суяқ сув энтропиясига тенг бўлади.

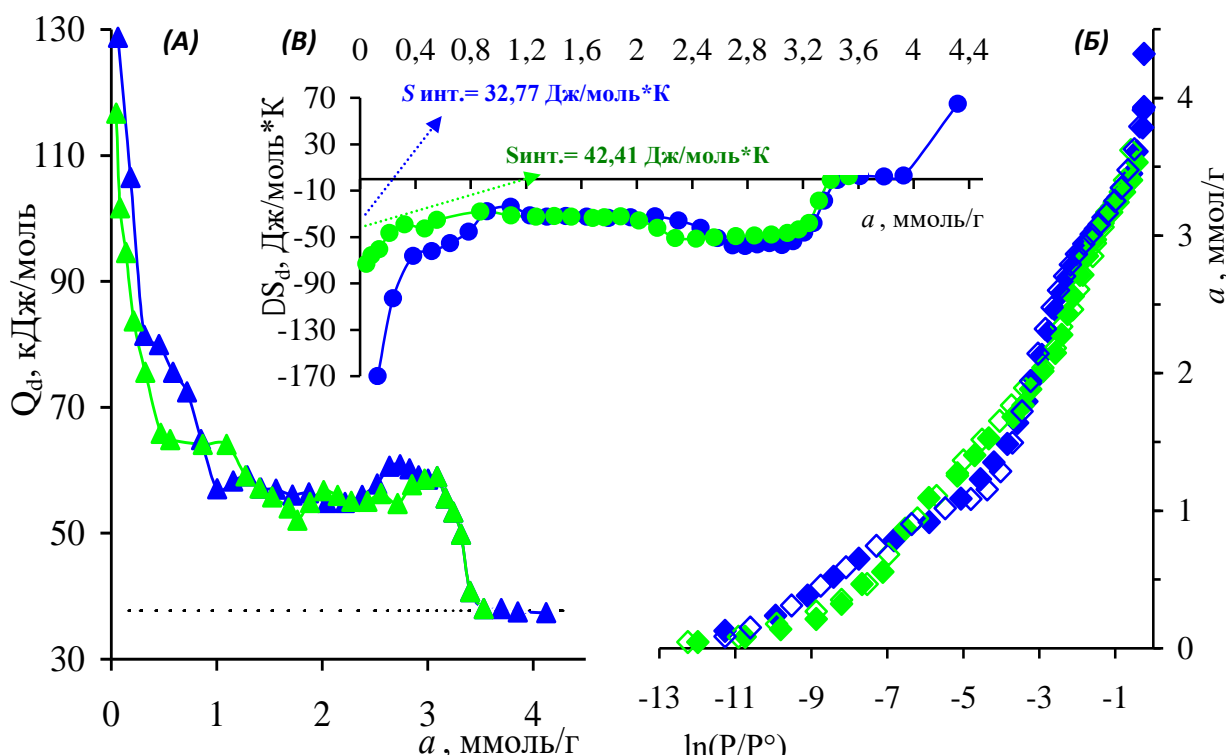
Молекула/катион комплекси тўлиқ шакллангунга қадар адсорбцион мувозанат вақти секинлашади. Умумий жиҳатдан адсорбция жараёни тахминан 11 соатда якунига етади. Тўрт ўлчамли комплекс шаклланадиган соҳа адсорбция жараёни секинлашадиган соҳа ҳисобланиб, кейинги адсорбция босқичларида мувозанат вақти тезлашади.

Диссертациянинг “**ZSM-5 цеолитида бир атомли спиртлар буғининг адсорбцияси**” деб номланган учинчи бобида метил ва этил спирти молекулаларини адсорбциясига бағишланган бўлиб, унда адсорбциянинг асосий термодинамик хусусиятлари, яъни дифференциал иссиқлик, изотерма, дифференциал молли энтропия, шунингдек адсорбция мувозанатининг ўрнатилиш вақтлари батафсил ёритилган.

HZSM-5 ва KZSM-5 цеолитларида метанол адсорбция изотермаси, дифференциал иссиқлиги, энтропияси ва иссиқлик мувозанат вақти.

Цеолитларда метанол адсорбциясининг дифференциал иссиқликларини тадқиқ этилган. 4а-расмда кўрсатилганидек, адсорбциянинг бошланғич қисмида дифференциал иссиқлиги эгри чизиғи 128,7 кЖ/моль юқори даражаси энергетик босқични ҳосил қилиб, 83,7 кЖ/моль гача чизикли камайиб, 0,56 ммоль/г адсорбция миқдорида поғона ҳосил қилади, яъни метанолнинг H^+ катиони билан юқори энергетик адсорбцияси 1:1 нисбати ион-молекуляр комплекс ҳосил бўлиши билан амалга ошади. Худди шу нисбатда K^+ катиони билан ҳам адсорбат 116 кЖ/моль юқори даражали энергетик босқичда адсорбцияланади. Адсорбция дифференциал иссиқлиги 57,1 кЖ/моль бўлганда 1,12 ммоль/г адсорбция миқдорида иккинчи поғона ҳосил бўлиб, $2CH_3OH:H^+$ комплекс шаклланади. Кейинги иккита метанол молекулалари адсорбция дифференциал иссиқлиги қисман, яъни 55,1 кЖ/моль гача камайиб, 2,25 ммоль/г адсорбция миқдорида $4CH_3OH:H^+$ тетра комплексни ҳосил қилади. K^+ марказли цеолитда ҳам адсорбция миқдори ошиши билан аста секин спиртнинг икки, уч ва тўрт молекулалари билан K^+ катиони ўртасида турли нисбатдаги комплекслар шаклланади, ҳамда иссиқлик 64,8 кЖ/моль дан 55 кЖ/моль гача пасаяди. HZSM-5 цеолитида метанолнинг адсорбцияси катионга нисбатан қайта ҳисобланганда 8 та молекулани ташкил этади. KZSM-5 цеолитида эса бу кўрсаткич 6,5 та молекулани ташкил этади.

HZSM-5 цеолитида метанол адсорбциясининг изотермаси, $P/P_s=0,826$ (ёки $P=124$ мм.сим.уст. гача) нисбий босимларда, 8 N/M гача етказилган.



4-расм. 303К да K^+ ва H^+ -ZSM-5 цеолитида метил спирт адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (А), Штрих чизиқ - 303К да метил спирт конденсацияси, изотермаси (K^+ -♦ ва H^+ -♦ – эксперимент қийматлари, K^+ -◇ ва H^+ -◇ –МХТН орқали ҳисобланган қийматлар) (Б) ва энтропия (В)

Цеолитдаги метанол зичлигини тажриба ҳароратидаги нормал сууюқликдаги каби қабул қилсак ва тўйинишдаги метанол молекуласи эгаллаган ҳажми

ҳисобласак, унда HZSM-5 цеолити сорбцион ҳажмининг $\sim 0,18$ см³/г қисмини эгаллаганини кўришимиз мумкин, бу эса $\sim 98\%$ ташкил қилади.

KZSM-5 цеолитида метанол адсорбциясининг изотермаси $P/P_s=0,788$ (ёки $P=112$ мм.сим.уст. гача) нисбий босимларда $6,5$ N/M гача етказилган. Цеолитдаги метанол зичлигини тажриба ҳароратидаги нормал суюқликдаги каби қабул қилсак ва тўйинишдаги метанол молекуласи эгаллаган ҳажми ҳисобласак унда, KZSM-5 цеолити сорбцион ҳажмининг $\sim 0,178$ см³/г қисмини эгаллаганини кўришимиз мумкин, бу эса $\sim 90\%$ ташкил қилади.

4б-расмдан кўриниб турибдики, ҳисобланган назарий маълумотлар тажриба маълумотлари билан ўзаро мос келади.

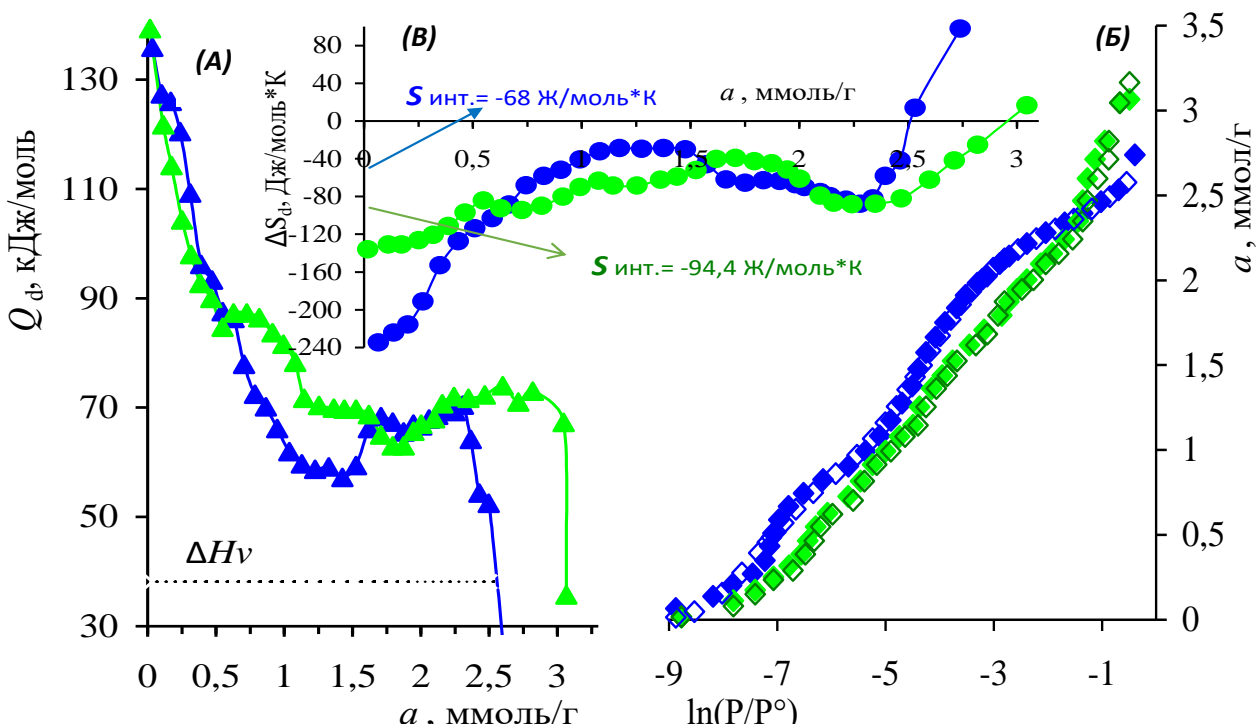
H^+ ва K^+ фаол марказли ZSM-5 цеолитларида метанол адсорбциясининг молли дифференциал энтропияси (ΔS_a) метанолнинг суюқ ҳолат энтропиясидан фарқ қилади ва нолдан пастда жойлашади. Бу ҳолат метанолни катион билан 1:1 нисбатда ўзаро кучли таъсиридан далолат беради. Адсорбция бошланишининг (ΔS_a) 1 N/M - 4 N/M гача адсорбциясида ΔS_a қиймати аста секин ўзгариб боради. Адсорбциянинг кейинги босқичлари цеолитнинг “силикалитли” қисмида амалга ошади. Адсорбциянинг ўртача молли энтропиясига кўра, цеолитда спиртнинг ҳаракатчанлиги суюқ фазадаги метанол ҳаракатчанлигидан паст, лекин унинг қаттиқ фазадаги ҳаракатчанлигига яқин.

Адсорбцион мувозанатни ўрнатиш вақти HZSM-5 даги адсорбция ҳолатидаги каби K^+ ва метанолнинг нисбати 1:1 бўлганида максимум орқали ўтади (8,86 соат). Кейинги адсорбция мувозанат қиймати кескин камайиши туфайли H^+ катионлари цеолитнинг ён каналларидан, кесишиш ва асосий канал бўшлиқларига миграция бўлади. K^+ катионлари билан адсорбцияда диффузия ҳодисаси кузатилмади. Метанол катионларга 1:1 нисбати билан цеолит каналларида S-ўлчамли комплексларни шакллантириб жойлашади. Канал кесишмаларида эса тетраэдрик тузилишли комплексларни шакллантириб адсорбцияланади.

KZSM-5 ва HZSM-5 цеолитларида этанол адсорбциясининг изотермаси, дифференциал иссиқлиги, энтропияси ва иссиқлик мувозанат вақти. KZSM-5 цеолитидаги этанолнинг эгри чизиғи асосан тўртта қисмдан иборат: биринчиси 0 дан $0,55$ ммоль/г гача бўлган тўйиниш қисмида этанол молекуласи юқори иссиқликда адсорбцияланади ва Q_d 140 дан $84,7$ кЖ/моль гача тушиб кетади; иккинчиси $0,55$ дан $\sim 1,14$ ммоль/г гача бўлган тўйиниш қисмида, бунда этанол молекуласи $\sim 71,7$ кЖ/моль иссиқликгача адсорбцияланади; учинчиси $\sim 1,14$ ммоль/г дан $\sim 1,8$ ммоль/г гача эгри чизиқ иккита платони шакллантиради ($71,7$ кЖ/моль ва ~ 63 кЖ/моль) ва ниҳоят, тўртинчиси $\sim 1,8$ ммоль/г дан ~ 3 ммоль/г гача ва бунда иссиқликлар доимий бўлиб, ўртача ~ 70 кЖ/моль га тенг бўлади. Кейинчалик эгри чизиқ $2,59$ моль/г да катта бўлмаган максимум (~ 74 кЖ/моль) орқали ўтади, ундан кейин эса 3 ммоль/г да конденсация иссиқлигигача тушиб кетади (5а-расм).

HZSM-5 ҳолатида адсорбция дифференциал иссиқлигининг (Q_d) эгри чизиғида юқори иссиқлик соҳаси мавжуд эмас (5а-расм).

Этанол 121,7 кЖ/моль иссиқлик билан бошланиб, адсорбция тўйинган сари дифференциал иссиқликлари чизикли равишда камайиб ва 2,35 ммоль/г тўйинишда максимум (71,7 кЖ/моль) қиймат билан боради. Ундан кейин



5–расм. 303К да K^+ ва H^+ -ZSM-5 цеолитида этил спирт адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (А), Штрих чизик - 303К да этил спирт конденсацияси, изотермаси (K^+ -♦ ва H^+ -♦–эксперимент қийматлари, K^+ -◇ ва H^+ -◇–МХТН орқали ҳисобланган қийматлар) (Б) ва энтропияси (В)

иссиқлик эгри чизиғи этанол конденсация иссиқлигигача тушиб кетади. Силикалит (катионсиз ZSM-5)нинг адсорбцияловчи каналлари бу бир хил наноғовакли тизим бўлиб, адсорбция иссиқликларининг доимий ўсишига олиб келувчи адсорбат-адсорбат кўринишидаги ўзаро таъсирлар орқали кучли боғланиш намоён бўлади.

KZSM-5 цеолитида этанол адсорбциясининг изотерма ўқи уч карра эгри чизиклардан иборат бўлиб, уларнинг қисмлари 5б-расмда келтирилган. Изотерма деярли тўйинишгача етказилган ($P/P_0 = 0,85$ да $a = 3$ ммоль/г). Хона ҳарорати шароитида HZSM-5 Si/Al = 28,3 цеолитида тахминан $a = 2,5$ ммоль/г этанол миқдори адсорбцияланади. Изотерманинг бошланғич қисмида адсорбция изотермаси бўртиб чиққан, бу эса кучли ўзаро таъсирга эга адсорбцион марказларнинг мавжудлигидан далолат беради. Кейинчалик изотерма 2,0 ммоль/г кўрсаткичида изотерма чизиғи қисман букилган шаклга эга. Цеолитдаги этанол адсорбциясининг изотермаси Браунэр классификацияси бўйича 1 типга мос келади. KZSM-5 цеолитида этанол адсорбциясининг изотермаси, кичик тўйинишлардан ~ 3 ммоль/г гача, икки ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тавсифланади:

$$a = 1,665 \exp[-(A/12,46)^4] + 1,33 \exp[-(A/1,03)^6]$$

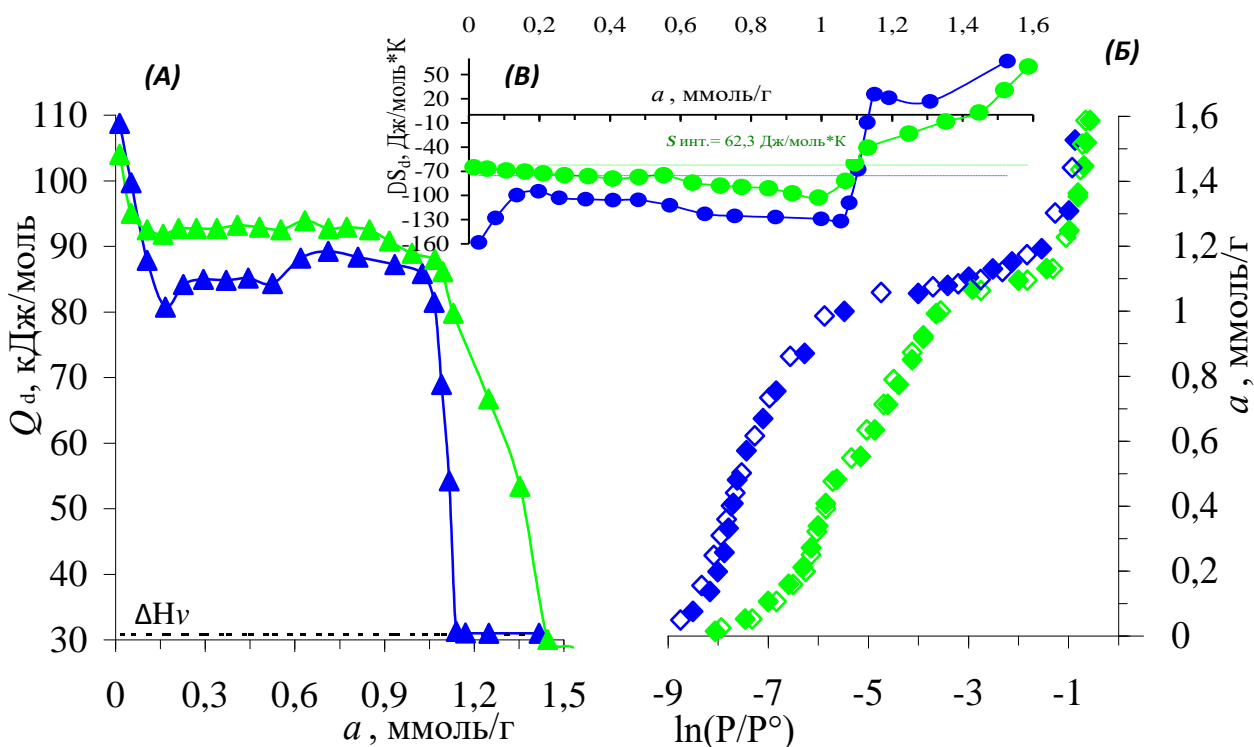
HZSM-5 цеолити учун қуйидагича:

$$a = 0,66 \exp[-(A/12,46)^4] + 1,2 \exp[-(A/1,03)^6] + 0,78 \exp[-(A/5,68)^2]$$

Адсорбцион мувозанат ўрнатилиш вақтини адсорбция миқдорига боғлиқ холдаги эгри чизиғи келтирилган. K- ва H-ZSM-5 цеолитларида 0,55 ммоль/г гача адсорбция жараёни секин кечади (τ ўртача 8,5-10 соатга тенг). Бу ҳолат адсорбент қатламида этанол молекулаларининг қайта тақсимланиши жараёни секин кечиши билан боғлиқдир. 2,4 ммоль/г дан сўнг жараён тезлашади ва мувозанат $\sim 2,5-3,64$ соатдан 11-23 минутларда ўрнатилади.

Диссертациянинг “ZSM-5 цеолитида н.алканлар адсорбцияси” деб номланган тўртинчи бобида н-гексан ва н-гептан адсорбциясини асосий термодинамик кўрсаткичлари таҳлили баён этилган.

HZSM-5 ва KZSM-5 цеолитларида н-гексан адсорбциясининг изотермаси, дифференциал иссиқлиги, энтропияси ва иссиқлик мувозанат вақти. HZSM-5 цеолитида н-гексан адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари кичик тўйинишларда (0,167 ммоль/г гача) кескин равишда 108,71 кЖ/моль дан 80,74 кЖ/моль гача пасаяди (6а-расм) ва 0,525 ммоль/г адсорбция қийматида деярли ўзгармайди. KZSM-5 цеолитида эса кичик тўйинишларда (0,159 ммоль/г гача) кескин равишда 104 кЖ/моль дан 91,8 кЖ/моль гача пасаяди ва 0,553 ммоль/г адсорбция қийматида деярли ўзгармайди. Кичик тўйинишларда K^+ , H^+ -ZSM-5 цеолитида н-гексан адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари нисбатан юқори ($\sim 0,5$ ммоль/г гача) даражадаги иссиқликларнинг сабаби калий ва водороднинг катионлари билан н-гексан индукцион эффект ҳисобига ўзаро таъсири бўлиши мумкин.



6-расм. 303К да K^+ ва H^+ -ZSM-5 цеолитида н-гексан адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (А), Штрих чизик - 303К да н-гексан конденсацияси. изотермаси (K^+ -♦ ва H^+ -♦ –эксперимент қийматлари, K^+ -◇ ва H^+ -◇ –МХТН орқали ҳисобланган қийматлар) (Б) ва энтропияси (В)

Асосий қисмда тўйиниши ошиши билан н-гексан адсорбциясининг иссиқликлари деярли ўзгармайди (~ 80 кЖ/моль).

HZSM-5 цеолитида н-гексаннинг иссиқлик эгри чизиғи кескин равишда 1,2 ммоль/г адсорбцияда конденсация иссиқлиги 30,73 кЖ/моль гача тушиб кетади. KZSM-5 цеолитида бу кўрсаткич 1,45 ммоль/г га тенг. K^+ , H^+ -ZSM-5 цеолитида н-гексан адсорбция изотерма чизиғи н-гептан изотерма чизиғи қийматларидан юкорида жойлашган.

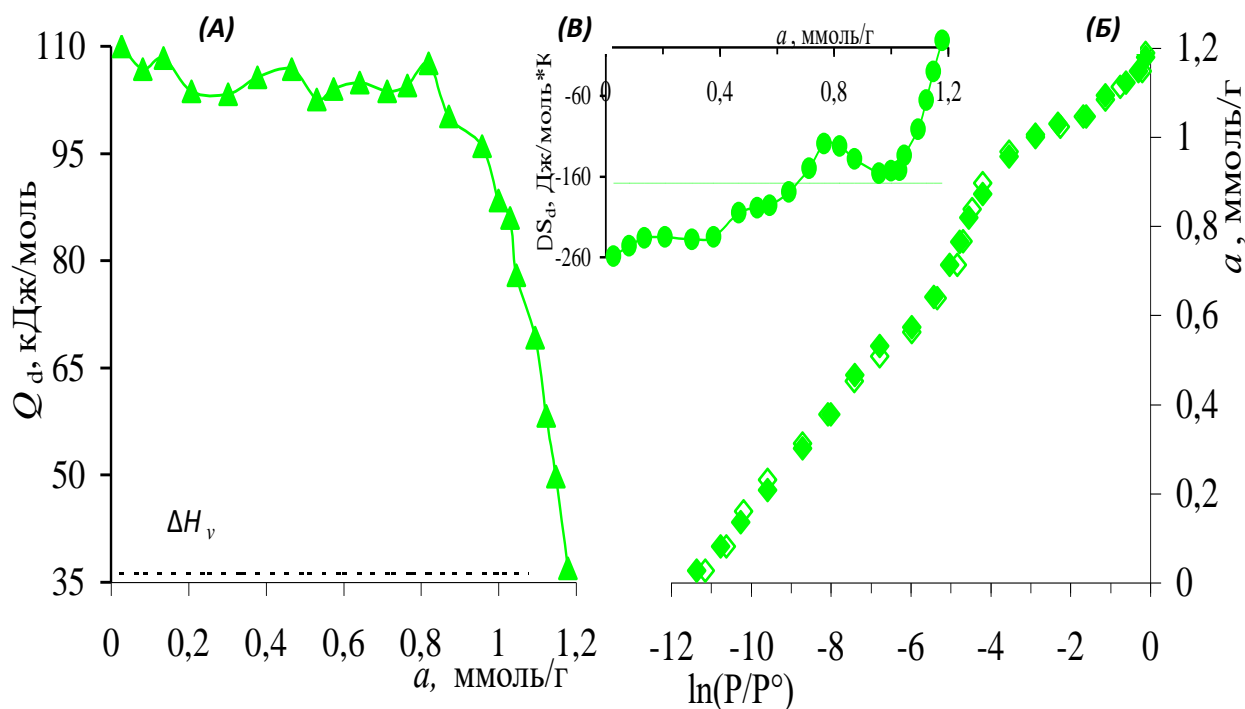
HZSM-5 ва KZSM-5 цеолитларида н-гексан адсорбциясининг изотермаси уч ҳадли МХТН тенгламалари билан мос равишда тавсифланади (6б- расм): $a=0,713\exp[-(A/19,77)^{10}]+0,355\exp[-(A/18,97)^8+1,38\exp[-(A/1,79)^1]$
 $a=0,42\exp[-(A/32,1)^9]+0,215\exp[-(A/16,82)^4+0,96\exp[-(A/11,9)^{11}]$

K^+ ва H^+ -ZSM-5 цеолитларида н-гексан адсорбциясининг молли дифференциал энтропияси келтирилган (6в- расм). Бунда ноль сифатида суюқ н-гексаннинг энтропияси қабул қилинган. Кўриниб турибдики, цеолит каналлари н-гексан билан тўйиниш ΔS_a эгри чизиғининг барча қисми суюқ н-гексан энтропия қийматининг қуйи қисмида жойлашади, бу эса KZSM-5 ва NaZSM-5 цеолитдан фарқли ўларок, HZSM-5 цеолити каналларига адсорбцияланган молекуларнинг қаттиқ ҳолатидан далолат беради. Энтропия диаграммаси адсорбат-адсорбентнинг кучли дисперс ўзаро таъсирини кўрсатади. 1 ммоль/г адсорбцияда ΔS_a -132 ва -102 Ж/моль*К гача камаяди, бу эса тўйиниш соҳасида н-гексан молекулаларининг ҳаракатчанлиги кучли чегараланганлигидан далолат беради.

KZSM-5 цеолитларида н-гептан адсорбциясининг изотермаси, дифференциал иссиқлиги, энтропияси ва иссиқлик мувозанат вақти. KZSM-5 дефектсиз цеолитда н-гептаннинг дифференциал иссиқликлари 303К ҳароратда ўлчанган. KZSM-5 цеолитида кичик тўйинишларда (0,208 ммоль/г гача) н-гептан адсорбциясининг иссиқликлари 110 кЖ/моль дан 103,7 кЖ/моль гача пасаяди (7а-расм). Бошланғич тўйинишларда юкори иссиқликларнинг сабаби бу калий катионлари бўлиб, улар билан н-гептан индукцион эффект ҳисобига ўзаро таъсир қилади. Индукциянинг умумий адсорбция энергиясига қўшадиган ҳиссаси 15,5 кЖ/моль га тенг. KZSM-5 цеолитида н-гептаннинг адсорбция изотермаси 303К ҳароратда ўрганиб чиқилган (7б-расм). Бошланғич тўйинишларда мувозанат $P/P^0=3*10^{-5}$ нисбий босимда ўрнатилади, тўлиқ тўйинганда эса, адсорбция нисбий босими $P/P^0=0,88$ (48,46 мм сим.уст.) да адсорбция 1,179 ммоль/г гача этади.

KZSM-5 цеолитига н-гептан адсорбциясининг энтропияси (ΔS_a), цеолит каналлари н-гептан билан тўйинишда ΔS_d эгри чизиғининг барча қийматлари энтропия графигини манфий қисмида жойлашади, бу эса KZSM-5 цеолити каналларида адсорбцияланган н-гептан молекулар зич жойлашганлигидан далолат беради (7в-расм).

KZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбциясининг мувозанат ўрнатилиш вақти ҳам тўйингани сари тўлқинсимон равишда ўзгаради ва адсорбцион жараённинг спецификлигини кўрсатади. Эгри чизиқда 3 максимумни ажратиш мумкин. Биринчи босқичда н-гептан K катионларига адсорбцияланади. Жараён якунида адсорбция кинетиканинг пасайиши эхтимол, адсорбцияланган н-гептан молекулаларини цеолитнинг турли сегментларидаги ҳаракатининг мураккаблиги билан боғлиқ бўлиши мумкин.



7-расм. 303К да KZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (А), Штрих чизик - 303К да н-гептан конденсацияси. изотермаси (♦ – эксперимент қийматлари, ◇ – МХТН орқали ҳисобланган қийматлар) (Б) ва энтропияси (В)

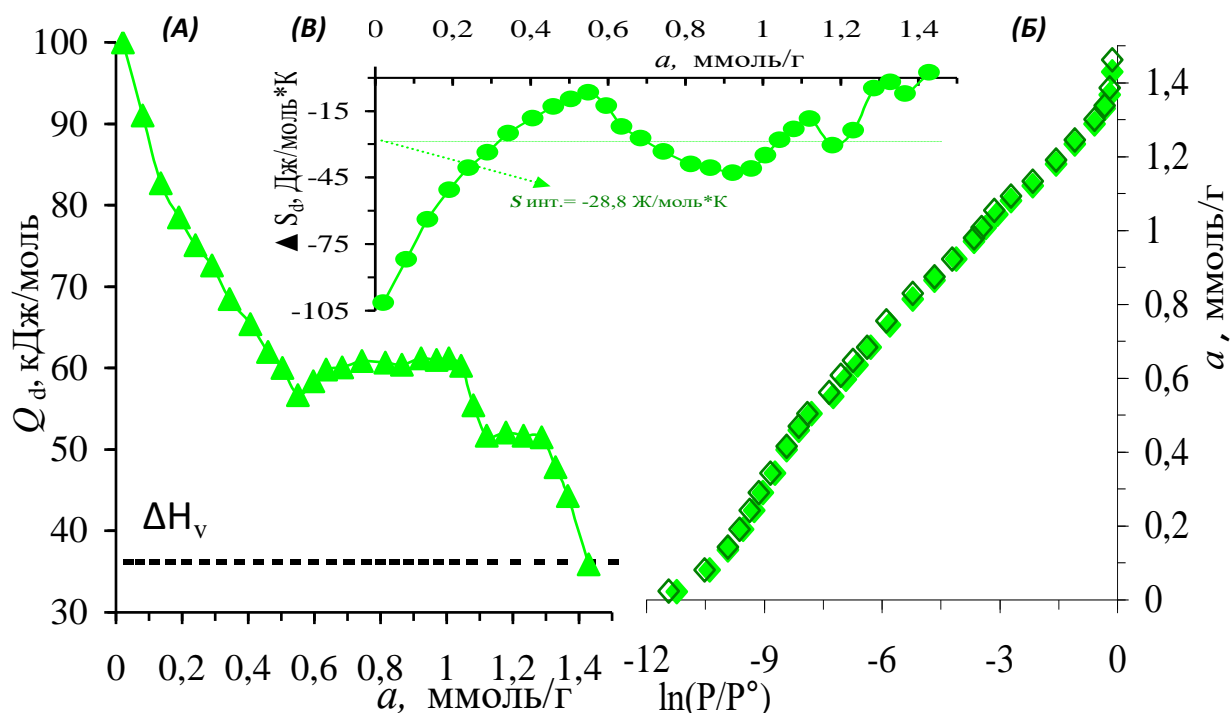
Диссертациянинг “ZSM-5 цеолитида ароматик углеводородларнинг адсорбцияси” деб номланган бешинчи бобида $K_{(3,6)}$ ва $NH_{4(1,35)}ZSM-5$ цеолитларида бензол, орто-, мета-, пара-ксилоллар адсорбциясининг изотерма, кинетика, дифференциал иссиқлиги, ҳамда энтропияси каби адсорбцияни муҳим термодинамик кўрсаткичлари таҳлили, шунингдек маҳаллий хомашёлардан синтез қилинган ZSM-5 аналогиди триэтиламин адсорбциясининг термодинамик хусусиятлари ва уларни амалиётда қўлланилиши баён этилган.

$K_{3,6}ZSM-5$ цеолитида бензол адсорбциясининг изотермаси, дифференциал иссиқлиги ва энтропияси. KZSM-5 цеолитида бензол адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари 8а-расмда келтирилган. Расмдан кўришиб турибдики, KZSM-5 цеолитида бензол адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари тўйиниш даражасининг ошиши билан босқичли равишда ўзгаради.

Адсорбция дастлабки қисмида KZSM-5 цеолитида бензол адсорбциясининг иссиқликлари 0,55 ммоль/г да чизикли равишда 100 кЖ/моль дан 56,7 кЖ/моль гача пасаяди. Кейинчалик 0,57 ва 0,31 ммоль/г да давом этадиган 2 та яққол кўринадиган босқичлар шаклланади: биринчиси ~56,7 кЖ/моль ва иккинчиси ~56,7 кЖ/моль миқдорда. Адсорбциянинг якуний босқичида (1,43 ммоль/г) иссиқлик конденсация иссиқлигигача 35,9 кЖ/моль гача тушиб кетади. Биринчи юқори энергетик босқичида бензол билан K^+ катиони π -комплекслар шаклланади, ҳамда шакланган комплексларни тўғри ва зигзак каналлар кесишмаларида локаллашуви кузатилади. Кейинчалик,

адсорбция цеолитнинг зигзак (иккинчи босқич) ва тўғри (учинчи босқич) каналларда амалга ошади, чунки адсорбция иссиқларининг миқдори бўйича улар бу каналлардаги бензол адсорбция иссиқларига мос келади (ZSM-5 цеолити ва силикалитнинг турли катионли шакллардаги бензол адсорбция иссиқлари бўйича олинган кўпгина маълумотлар). Учинчи босқичда яна битта молекула бензол билан K^+ катионларининг қолган қисмида сэндвич кўринишидаги π -комплекслар шаклланади, ҳамда улар каналларнинг кесишмаларида жойлашадилар.

KZSM-5 цеолитида бензол адсорбциясининг яримлогарифмик



8-расм. 303К да KZSM-5 цеолитида бензол адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (A), Штрих чизик - 303К да бензол конденсацияси, изотермаси (♦ – эксперимент қийматлари, ◊ – МХТН орқали ҳисобланган қийматлар) (Б) ва энтропия (В)

координаталардаги изотермаси 8б-расмда келтирилган. Кичик тўйинишларда мувозанат босимлари $P/P^\circ=5 \cdot 10^{-6}$ гача етиб боради, бу эса KZSM-5 цеолитида бензол адсорбцияси мустаҳкам бўлганидан далолат беради.

KZSM-5 цеолитида бензол адсорбциясининг изотермаси Дубинин назарияси бўйича МХТНнинг уч ҳадли тенгламаси билан қониқарли тасвирланади:

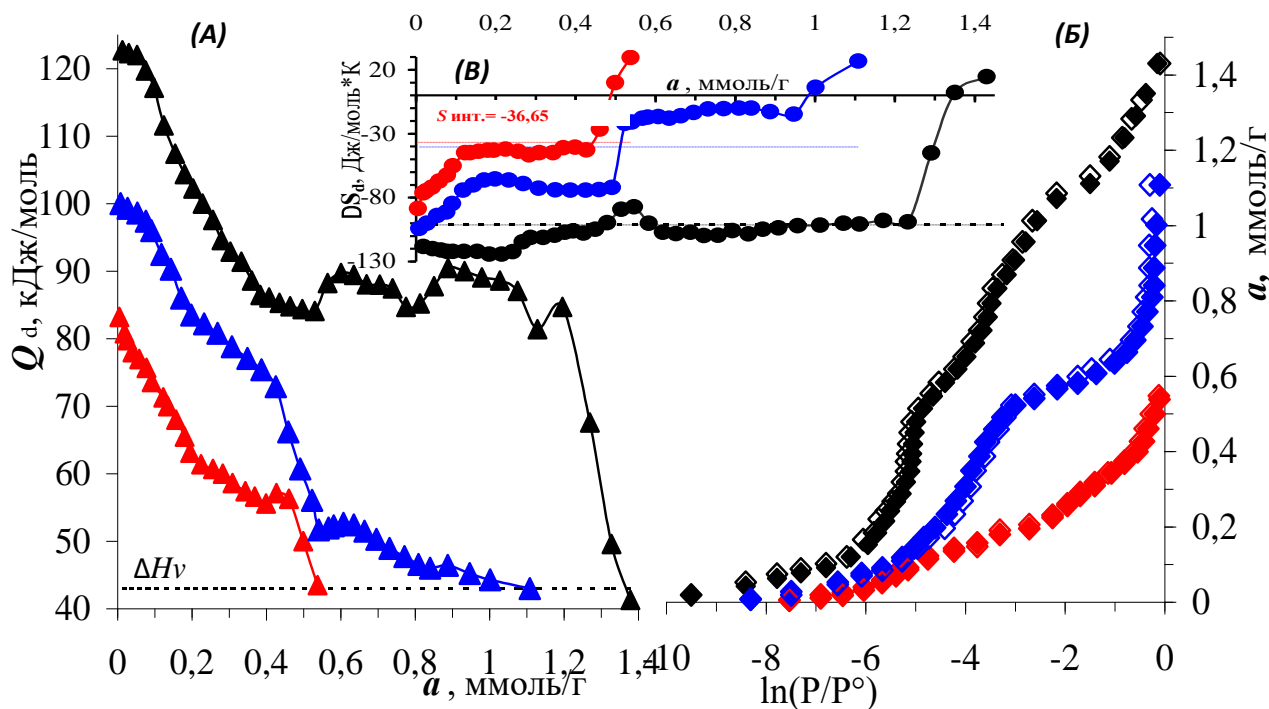
$$a = 0,71 \exp[-(A/26,44)^6] + 0,25 \exp[-(A/14,02)^4] + 0,59 \exp[-(A/3,37)^1]$$

KZSM-5 цеолитига бензол адсорбциясининг молли дифференциал энтропиясини (ΔS_d) тўлдирилиш билан боғлиқлиги келтирилган (ноль сифатида суяқ бензолнинг энтропияси қабул қилинган (8в-расм). Умумий жиҳатдан у суяқ бензол энтропиясидан пастда жойлашган бўлиб, бу ҳолат цеолитдаги бензол молекулалари ҳаракатчанлиги чегараланганлигидан далолат беради. Кичик тўйинишларда $\Delta S_d=0,45$ ммоль/г адсорбция минимал қийматдан (-145 Ж/К·моль) -64 Ж/К·моль гача кўтарилади.

Адсорбцион мувозанатни ўрнатиш вақтини тўйинишга боғлиқлигини кўрсатувчи эгри чизикнинг йўналиши жуда қизиқ. 0,4 ммоль/г гача

мувозанатни ўрнатиш жараёни секинлашади (5,2 соат). Нисбатан юқори тўйинишларда у кескин тезлашади. 0,45 ммоль/г дан 1,12 ммоль/г гача бўлган тўйинишдан бошлаб адсорбцион мувозанатни ўрнатилиш вақти 3,5 соатдан 1 соатгача ўзгаради. 1,24 ммоль/г тўйинишда эгри чизиқ максимум орқали ўтади.

9-расмда KZSM-5 цеолитида ксилоллар адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари (Q_d) келтирилган. Эгри чизиқ мураккаб босқичли характерига эга. Юқори энергетик соҳа 0,541 ммоль/г гача чўзилади, бу эса цеолитларнинг битта элементар ячейкасига катионлар микдори бўйича аниқ мос келади. Бу соҳада иссиқлик асосан 100 дан 50 кЖ/моль гача пасаяди. Иккинчи соҳада 0,541 дан 0,12 ммоль/г гача чўзилган, нисбатан паст энергетик соҳа ҳам, битта элементар ячейкага, биринчи секцияда адсорбцияланган, ксилол молекулалар микдорига тенгдир. Бу босқичда адсорбция иссиқлиги қиймати ўртача 80 дан 46 кЖ/моль гача пасаяди. Бу икки соҳа ўртасидаги боғлиқлик яққол кўриниб туради. Юқори энергетик соҳадаги босқичли Q_d эгри чизиғи адсорбция марказлари бир хил эмаслигини кўрсатади. Улар билан ксилол π -комплексларни шакллантиради. Орто-ксилол адсорбцияси (битта элементар ячейкага 6 молекула) мета-ксилол адсорбциясидан (битта элементар ячейкага 3 молекула) икки баробарга катта, иккала адсорбция қийматлари эса пара-ксилол адсорбциясидан (битта элементар ячейкага 8 молекула) паст. Бу нисбатда фоздаги нисбатини ҳисоблаш мумкин, яъни пара-ксилол цеолит ҳажмини 100% тўлдиради, орто-ксилол – 75% га, мета-ксилол – 37,6%. Мета-ксилол локаллашуви учун нисбатан қулай бўлган

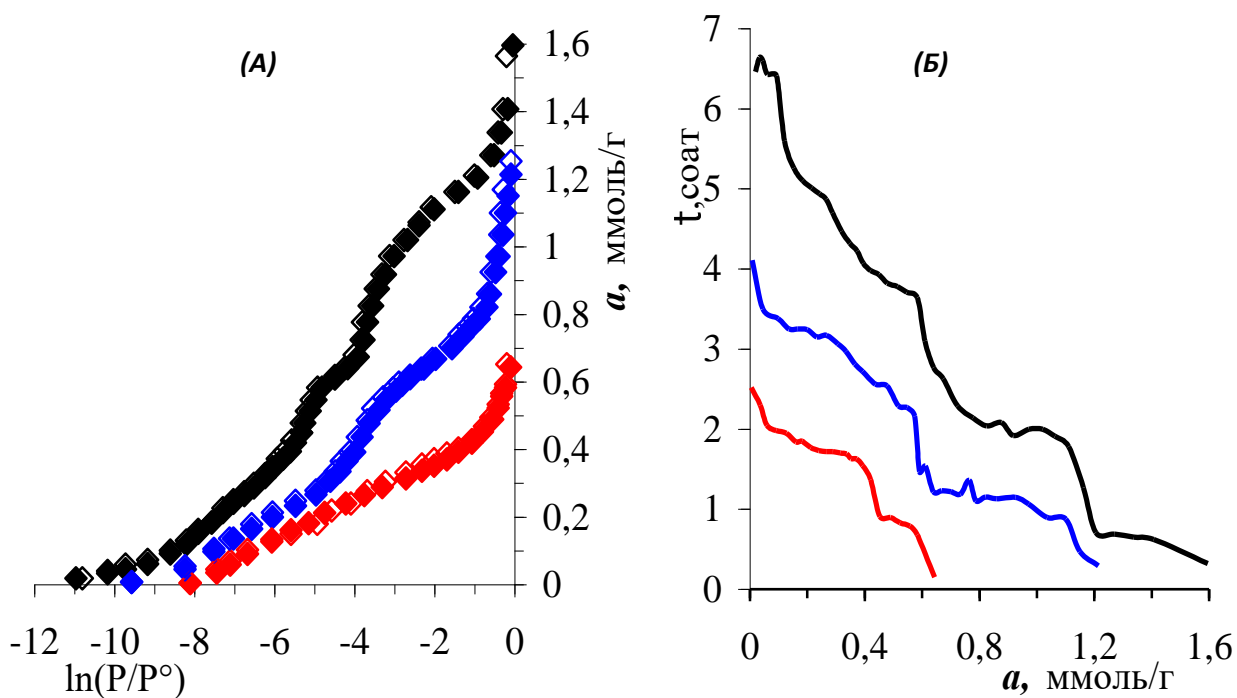


9-расм. 303К да KZSM-5 цеолитида ксилоллар адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (А), изотермаси (♦-орто, ◆-пара ва ◆-мета-ксилоллар – эксперимент қийматлари, ◇ – МХТН орқали ҳисобланган қийматлар) (Б) ва энтропияси (В)

жойлар, ғовакликнинг диаметри $\sim 8\text{\AA}$ га етадиган, тўғри ва зигзак каналларнинг кесишмаларидир.

9б- ва 10а-расмларда калий ва аммонийли ZSM-5 цеолитларида яримлогарифмик координаталарда ксилоллар адсорбцияси изотермаси келтирилган. Расмдан кўриниб турибдики, кичик тўйинишлар худудида мувозанат босимлари жуда паст, бу эса π -комплекслар мустақамлигининг кўрсаткичи ҳисобланади. Адсорбция иссиқликларига мос равишда, изотерма иккита соҳадан иборат. Биринчи юқори энергетик соҳа ($\sim 0,541$ ммоль/г гача) – сигмоид бўлиб, ўрта соҳада кескин кўтарилиш билан характерланади.

Ксилол адсорбциясининг молли дифференциал энтропияси (ΔS_d), Гиббс –Гельмгольц тенгламаси асосида, адсорбциянинг изотермаси ва дифференциал иссиқликларидан ҳисобланган (ноль сифатида суюқ ксилол энтропия қиймати олинган). Умумий жиҳатдан, цеолитдаги адсорбат ҳолатининг тавсифи бу адсорбциянинг ўртача молли интеграл энтропияси бўлиб, у барча ксилол изомерларида ZSM-5 матричасидаги ҳолати тормозланганлигидан далолат беради (9в-расм).



10–расм. 303K да $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида ксилоллар адсорбциясини изотермаси (А) (♦- орто, ◆-пара ва ◆-мета-ксилоллар – эксперимент қийматлари, ◇ – МХТН орқали ҳисобланган қийматлар) ва кинетикаси (Б)

Адсорбцион ўзаро таъсирни ўрнатиш вақти ва адсорбция ўртасидаги боғлиқлик тўлқинсимон равишда орто-, мета-, пара-ксилолларда максимал мос равишда, 4; 2,5; ва 6,5 соатдан ўртача 13 дақиқагача тушиб кетади. Адсорбциянинг биринчи соҳадаги секинлашган кинетикаси, адсорбатдан нисбатан кичик ўлчамларга эга бўлган каналлар орқали мета- ва орто-ксилолнинг йирик молекулалар ҳаракатидаги мураккабликлар билан боғлиқ. Пара-ксилолда эса бу кўрсаткич каналлар орқали тўсқинликларсиз цеолит фаол марказлари билан адсорбатни боғланиб олишга кетган вақтни юқори эканлигини кўришимиз мумкин (10б-расм).

Нефтни қайта ишлаш саноат маҳсулотларини тозалаш учун ишлатиладиган менерал хом ашё асосида олинган ZSM-5 сорбентини синаш. Юқоридаги илмий тадқиқотлар асосида нефт саноати маҳсулотларини чиқиндилардан тозалаш учун минерал хом ашё асосида олинган янги сорбентлар синовдан ўтказилди.

Нефт маҳсулотларини сифатли ишлаб чиқаришда уларнинг физик-кимёвий хусусияти аниқланди ва адсорбентлар сифатида маҳаллий хом ашёлардан синтез қилиб олинган ZSM-5 типидagi цеолити аналоглари, ҳамда адсорбатлардан ароматик моддалар, олтингуруттли моддалар ва азотли бирикмалари танлаб олинган. Ушбу ўрганилган молекулаларнинг адсорбцияланиш механизми ва ҳосил бўлган ион-молекуляр комплексини аниқлаш мақсадида Чиноз нефтни қайта ишлаш заводининг ишлаб чиқариш ва техник лабораториясида тажриба синов ишлари олиб борилди.

Маҳаллий хомашёлардан синтез қилинган ZSM-5 цеолитлари ташқи сиртидаги триэтиламин адсорбциясининг термодинамик хусусиятларини ўрганиш орқали цеолитнинг ташқи юзасида 2 хил турдаги адсорбцион марказларнинг мавжудлиги ва бу ижобий натижа эканлиги аниқланди.

ХУЛОСА

1. ZSM-5 цеолити кристалл структурасида водород катионлари экранлашган ҳолатда жойлашган. Адсорбция жараёнида турли хил ион-молекуляр комплексларни ҳосил бўлишида водород катионлари цеолит структурасидаги ён каналчаларидан кесишиш жойларига ва асосий каналларга миграция бўлиши кузатилади. Водород катионлари қўшимча каналларда жойлашади, шунинг учун CO₂ молекулалари билан тўлақонли боғ ҳосил қила олмайди. KZSM-5 цеолитида K⁺I позицияга 3 та CO₂ молекула кетма-кет координацияланиши билан изоҳланади.

2. KZSM-5 цеолитига n-гептан молекулалари бошланғичдан то охиригигача бўлган адсорбция ~91 кЖ/моль иссиқлиги билан K⁺:2n-гептан комплекс, n-гександа эса бу кўрсаткич ~80 кЖ/моль иссиқлик билан K⁺:2n-гексанни ва HZSM-5 цеолитида ҳам шундай комплексни ташкил этади. Бу англатадики иссиқлик инкримент назариясига мос келаётганини исботлайди. Каналларнинг кесишган соҳалар ва зигзагсимон каналлардаги адсорбция жуда секинлашган ҳолатда бўлиши аниқланди. n-Гептан молекулалари KZSM-5 цеолитининг 0,185 см³/г, яъни деярли жами сорбцион ҳажмига ~100% адсорбция бўлади. Бу эса адсорбцион ҳажмда аморф фаза йўқлигидан далолат беради.

3. KZSM-5 цеолитида бензол адсорбцияси каналларнинг кесишмасида фаол марказлардаги катион ва бензол молекулалари ўзаро ўртача ~100-55 кЖ/моль иссиқлик билан сэндвич кўринишидаги K⁺:2C₆H₆ таркибли π-комплекс боғ ҳосил бўлиши билан бошланади. Кейин адсорбатларнинг локалланиши зигзаксимон каналларда ~62 кЖ/моль иссиқлик билан давом этиб, тўғри каналларда $x > \sim 58$ кЖ/моль иссиқликда адсорбцияланади.

Каналлардаги бензол молекулаларининг ҳаракатланиши ўта секинлашганлиги билан изоҳланади.

4. K^+ , H^+ -ZSM-5 цеолитида метил спирт молекулалари дифференциал иссиқлиги тўлқинсимон чизиқлардан иборат бўлиб, натижада фаол марказларда тетраметоксо комплекс ҳосил бўлади. Дастлаб адсорбция иссиқлиги юқори 118 кЖ/моль гача бориб, иссиқлик кескинлик билан 58 кЖ/моль га пасайиб кетади. Бу эса тетраэдрик метоксо-комплекс ҳосил бўлишидан далолат беради.

5. Этанолнинг эгри чизигини ҳам метанолдаги каби асосий 4 қисмга бўлиш мумкин. Бу эса тетраэдрик тетраэтоксокомплекс ҳосил бўлишидан далолат беради. Метил ва этил спиртларининг адсорбция дифференциал иссиқлик эгри чизигини ўзаро эксплоляцияси бир-бирига мослигини кўрсатди.

6. Сув молекулаларини адсорбция иссиқлик поғоналари корреляцияси аниқ ифодаланиб, бу қиймат HZSM-5 да 0,55 ммол/г га, KZSM-5 да эса 0,56 ммол/г га тенглиги аниқланди. Натижада мос равишда тетрааква комплекс $H^+:4(H_2O)$ ва битетрааква комплекслар $4(H_2O):K^+:4(H_2O)$ ҳосил бўлади.

7. HZSM-5 цеолитида аммиак адсорбциясида дифференциал иссиқлиги, цеолитнинг кислота ҳоссали фаол марказларда юқори қийматлар билан бориб, иссиқлик чизиги поғоналарида мос равишда 1 : 1 нисбатда адсорбцияланиши кузатилди. Бу ҳар бир катионга 6 молекула NH_3 тўғри келишини кўрсатади. KZSM-5 цеолитида эса асосий 2 хил энергетик поғонали бўлиб I-бўшлиқда 2 : 1, II-бўшлиқда эса 1 : 1 нисбатда адсорбцияланади, яъни 6 та NH_3 молекула I-бўшлиқга, II-бўшлиқга 3 та NH_3 молекуласи боғланиш ҳосил қилиши аниқланди. Ҳар бир катионга ўртача 7 та аммиак молекуласи тўғри келади.

8. K^+ , NH_4^+ ZSM-5 цеолитларини бутун адсорбцион ҳажмига пара-ксилол 100% (элементар ячайкага ўртача 8 молекуладан), орто-ксилол – 75% (элементар ячайкага ўртача 6 молекуладан) ва мета-ксилол – 37.6% (элементар ячайкага ўртача 3 молекуладан) адсорбцияланади. Каналлар туташини соҳаларида катионлар билан орто-, мета-, пара-ксилоллар ўзaro сандвич кўринишидаги π -комплекслар ҳосил қилиб адсорбцияланиши кузатилади.

9. Маҳаллий хом ашёлардан синтез қилинган ZSM-5 цеолитлари ташқи сиртидаги триэтиламин адсорбциясининг термодинамик хусусиятларини ўрганиш натижасида, цеолитнинг ташқи юзасида 2 хил турдаги адсорбцион марказларнинг мавжудлиги ва бу ижобий натижа эканлиги билан изоҳланади.

10. Амалга оширилган тадқиқод натижалари амалиётда «Чиноз НКИЗ» асосида келажакда турли соҳаларда шу жумладан нефт ва нефт маҳсулотларини қуритиш, тозалаш ва юқори самарали катализатор сифатида ишлатиладиган маҳаллий хом ашёлардан цеолитлар 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**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЯКУБОВ ЙУЛДОШ ЮСУПБОВЕВИЧ

**ЭНЕРГЕТИКА АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ
В СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ**

02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия

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

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована под номером B2020.4.DSc/K96. Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии
Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного семинара (www.ionx.uz) и Информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу (www.ziyonet.uz)

Научный консультант: **Рахматкариева Фируза Ғайратовна**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Исмоилов Ровшан Исраилович**
доктор химических наук, профессор

Акбаров Хамдам Икромович
доктор химических наук, профессор

Кулдашева Шахноза Абдулазизовна
доктор химических наук

Ведущая организация: **Ташкентский химико-технологический институт**

Защита состоится «22» января 2021 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: ionxanguz@mail.ru

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии за № 1 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 «8» января 2021 года
(реестр протокола рассылки № 1 от «8» января 2021 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 мировом масштабе при производстве качественного топливного сырья для различной отрасли промышленности необходима разработка, применение и использование адсорбентов и катализаторов с высокими сорбционными свойствами для производства углеводородных газов с заданными свойствами, внедрение сорбционных и каталитических структурных адсорбентов и катализаторов многофункционально-непрерывной деятельностью в процессах переработки нефти и газа, а также разработка адсорбентов различной пористости из новых видов местного сырья имеет важное значение.

На сегодняшний день в мире получение цеолитов для применения в процессах очистки природного газа, нефти и нефтепродуктов от примесей, а также сушке необходимо обосновать следующие научные решения: в том числе выбор подходящего сырья для синтеза цеолитов; изучение теоретических и практических аспектов физико-химических и энергетических свойств полученных цеолитов; изучение их адсорбционных и активных каталитических свойств; определение строения, количества активных центров, силу и природу пор структуры цеолита; необходимо определить полный энергетический механизм сорбционных процессов адсорбентов, полученных с помощью устройства адсорбционного микрокалориметра.

В республике в условиях бурного развития химической промышленности проведено множество исследований по производству цеолитов, используемых для очистки и осушки природного газа и нефтепродуктов. В третьем направлении Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи по «...производство готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки высокотехнологичных перерабатывающих производств, особенно местного сырья»¹. В этом аспекте, в том числе совершенствование технологии синтеза и производства цеолитов, используемых при развитии химической промышленности, очистки и осушки природного газа, нефти, нефтепродуктов, создании новых адсорбентов на основе действующих веществ является актуальными.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан №УП-4805 от 21 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и научной эффективности в области химии и биологии», №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Пять приоритетов развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы» В соответствии с Указом Президента Республики Узбекистан № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической отрасли и повышению

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

ее инвестиционной привлекательности», а также в других нормативно-правовых документах, отмеченных 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. Научные исследования, направленные на расширение ассортимента цеолитов, улучшение и усовершенствование их адсорбционных свойств, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, в институте минералогии - Ганноверского университета имени Лейбница (Германия), Ишимбайском специализированном химическом заводе катализаторов (Россия), Международном нейтронном центре ILL (Гренобль, Франция), Институте химической технологии (Испания), Международном центре нейтронных исследований (Россия), Институте химической физики (Китай) и в Институте общей и неорганической химии (Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в мире по синтезу и применению синтетических цеолитов, получены ряд научных результатов, в том числе: синтезированы цеолиты с очень большими полостями (ITQ-37) (Институт химической технологии, Испания); созданы металлоорганические каркасные конструкции на углеродных подложках AP-B, АГН-2, АРТ-1, БАУ и МеКС (Институт физики, химии и электрохимии, Россия); синтетические цеолиты А ($Li^+_4(H_2O)_4[Al_4Si_4O_{16}]$ -ABW), получены высокодисперсные формы, простыми методами из существующего и относительно недорогого сырья (Институт физики и органической химии, Грузия); разработана технология получения сорбционного материала на основе аморфного фосфата титана TiP (Институт технологии и химии минеральных продуктов и редких элементов, Россия).

В мире проводятся ряд научных исследований по синтезу и усовершенствованию состава синтетических цеолитов, в том числе по ряду приоритетных направлений: введение органических групп в цеолиты для изменения их свойств и повышения гидрофобности; металлоорганический каркас (MOF)-синтез новых материалов с уникальными свойствами; разработка технологии получения Beta, ZSM-12, ZSM-34 и RUB-13 адсорбентов без использования органических SDA; с использованием ионных жидкостей синтезируются новые цеолитные материалы марки SIZ-1, SIZ-2, SIZ-3, SIZ-4, SIZ-5.

Степень изученности проблемы. Проводимые в мире исследования, в основном посвящены изучению структуры цеолитов и положению их катионов. Однако механизм процессов адсорбции таких молекул, как

²Обзор зарубежных исследований по теме диссертации:

<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>.

ароматические, алканы с нормальной цепью, квадрупольные, полярные и неполярные, термодинамические свойства глубоко не изучены, и информация о них полностью не сведены.

Из зарубежных ученых М.М. Дубинин (1960-1980 гг.) впервые определил изотермы цеолитов CaA калориметрическим методом. J.C.Moise, J.P.Bellat, A.Methiviers с использованием методов адсорбционного калориметра, N.N. Авгуль А.В. Киселев, Я.В. Мирский, М.В. Сердобов исследовали дифференциальную теплоту адсорбции воды в цеолите NaA и часть адсорбции до среднего насыщения. Гомеритакис, Г. Цапацис исследовали адсорбцию о-ксилола, м-ксилола и п-ксилолов на цеолите катиона водорода ZSM-5 на активных центрах гравиметрическим и калориметрическим методами (1999). Bas Delphine, Gourso Annick, Weber Jacques, Wesolowski Thomasz определили механизм адсорбции SO₂ на цеолите ZSM-5 (2004). Zhenhao Wena, Daqiang Yanga, Xuan Hea, Yunsheng Lia, Xuedong Zhu определили физические и химические свойства адсорбции молекул бензола в цеолите ZSM-5 (2016). Польский ученый Вацлав Маковски (2006) исследовал адсорбцию н-гептана и его гомологов на высококремнистом цеолите ZSM-5 хроматографическим методом.

В нашей стране создана научная школа под руководством одного из ведущих ученых К.С. Ахмедова, представителями которого являются Э.А. Арипов, А.А. Агзамходжаев, С.С. Хамраев, С.З. Муминов, С.А. Абдурахимов, С.Н.Аминов, У.К. Ахмедов, Х.И. Акбаров, Г.Р. Нарметова, И.Д. Эшметов, Д.С. Салиханова, Ш.А. Кулдашева, Д.Ж. Жумаева и др., изучили адсорбцию различных молекул на образцах как синтетических, так и природных минеральных сорбентов, изотермы и энергии адсорбции цеолитов на высоковакуумном устройстве Мак-Бена-Бакра. Создана научная школа под руководством Г.У. Рахматкариева, представителями которой были Х.Р. Джалолов, Т. Рахматуллаева, Х.Н. Бахронов, В.К. Чориев, С.Д. Курбанов, О.К. Эргашев, Ф.Г. Рахматкариева, Э.Б. Абдурахманов, Г.А. Долиев, Т.Д. Абдулхаев, М.Х. Коххаров и др. изучили цеолиты А, X, Y и MFI, глинистые минералы, аэросил, мусковит, силикагель, рутил и другие адсорбенты с помощью высоковакуумного адсорбционно-калориметрического устройства, а также дифференциальную теплоту, изотерму, термокинетику и энтропию происходящего в них поглощения. Анализ литературных данных показывает, что механизм адсорбционных процессов, термодинамические свойства ароматических, квадрупольных, нормальноцепочечных алканов, полярных и неполярных молекул в катионных цеолитах ZSM-5 водорода, калия и аммония глубоко не изучены. Кроме того, процесс адсорбции осуществлялся в основном рентгеновскими, хроматографическими, спектроскопическими методами, и информация о научных исследованиях калориметрического метода немногочисленна.

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-Ф-7-010 «Энергетика, строение и локализация внедреточных ион-молекулярных кластеров в наноструктурированных цеолитах типа фожазит» (2017-2020 гг.), а также ФА- F7-012 «Синтез новых смешанных лигандных координационных соединений ряда полифункциональных металлов, специфика их строения, реакционная способность и научные основы биологических свойств» (2017-2020 гг.).

Целью исследования является определение основных термодинамических свойств, изотерм и механизма адсорбции молекул газа и пара различного строения в цеолитах типа H^+ , K^+ , NH_4^+ -ZSM-5.

Задачи исследования:

исследование адсорбции различных адсорбатов, т.е. н-гептан, н-гексан, вода, метиловый и этиловый спирты, аммиак, CO_2 , бензол, орто-, мета-, параксилола в цеолитах KZSM-5, HZSM-5, NH_4 ZSM-5 калориметрическим методом;

определение молекулярного механизма адсорбции исследуемых молекул при давлении насыщенного пара вещества в 303 К, а также структуру и количество образующихся ионно-молекулярных комплексов;

определение состояния, конформации и локализации ионно-молекулярных кластеров в матрице цеолита;

изучение закономерностей термокинетической адсорбции и миграции катионов в структуре цеолита;

изучение изотерм адсорбции, а также их описание с помощью двумерных и трехмерных уравнений теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Объектом исследования являются одиночная элементарная ячейка адсорбента H^+ , K^+ , NH_4^+ -ZSM-5 цеолитов HZSM-5 - $H_{3,25}Al_{3,25}Si_{92,75}O_{192}$; KZSM-5 – $K_{3,6}Al_{3,6}Si_{92,4}O_{192}$; NH_4 ZSM-5 – $(NH_4)_{1,35}Al_{1,35}Si_{94,65}O_{192}$, и адсорбаты - н-гептан, н-гексан, вода, метиловый и этиловый спирты, аммиак, CO_2 , триэтиламин, бензол, а также орто-, мета-, параксилолы.

Предметом исследования являются химическая модификация, идентификация, физико-химические свойства, сорбция, хемосорбция, десорбция, определение состояния ионно-молекулярных комплексов в матрице систем, локализация, дифференциальная теплота, изотерма, энтропия и термокинетика.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы методы химического, физико-химического, калориметрического анализа и дифференциального термокинетического анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

получены основные термодинамические характеристики адсорбции н-гептана, н-гексана, воды, метилового и этилового спиртов, аммиака, CO_2 , триэтиламина, бензола и орто-, мета-, параксилола в цеолите H^+ , K^+ , NH_4^+ -ZSM-5 (ΔH , ΔG и ΔS) и изотермы, а также доказана изотерма адсорбции микропор на основе двух- и трехчленных математических уравнений теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ);

доказано, что во время процесса адсорбции наблюдается миграция протонов из боковых каналов цеолита HZSM-5 в промежутки между каналами, а в цеолитах K^+ , NH_4^+ -ZSM-5, миграция катионов K^+ и NH_4^+ не наблюдалась;

определено образование ион-квадрупольного комплекса $(CO_2)_3/K^+$ в тримерном состоянии, близком к насыщению адсорбции углекислого газа в цеолите KZSM-5;

доказано, что в зигзагообразных каналах наблюдается образование тетраэдрических $\{CH_3O\}_4H^+$ комплексов в соотношении 1: 4 на пересечении прямых при адсорбции метанола на цеолитах ZSM-5, где метоксигруппа взаимодействует с катионами K^+ и H^+ только в соотношении 1: 1 в прямом и зигзагообразном каналах в форме «S»;

доказано, что по мере увеличения активности катионов, расположенных в центрах цеолита, скорость адсорбции в них увеличивается. Например, цеолит ZSM-5 с H^+ в активном центре в среднем составляет 17 H_2O / э.я. при необходимости - 36 H_2O / э.я., адсорбция обнаружена в цеолите KZSM-5;

определено, что во время адсорбции воды, метанола и этанола на цеолитах время установления адсорбционного равновесия было медленным ($a < 2,4$ ммоль / г) и быстрым ($a > 2,4$ ммоль / г);

определено наличие двух различных типов адсорбционных центров на внешней поверхности цеолита, в результате изучения термодинамических свойств адсорбции триэтиламина на внешней поверхности аналога цеолитов ZSM-5 было.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

на основе результатов ряда теоретических и практических исследований термодинамических и тепловых эффектов адсорбции молекул н-гептана, н-гексана, воды, метилового и этилового спиртов, аммиака, CO_2 , триэтиламина, бензола, также орто-, мета-, параксилола в цеолите ZSM-5 создана возможность синтеза цеолитов нового поколения т.е. эффективных сорбентов из местного сырья;

обоснованы возможности определения низкой теплоты адсорбции от группы CH_2 , т.е. инкремента теплоты ~ 10 кДж/моль, что может предсказать теплоту адсорбции в зависимости от количества гомологических рядов;

обоснованы возможности отделения ароматических соединений (бензола) и серы от бензина, а также вредных соединений азота и сернистых веществ от дизельного топлива адсорбцией на ООО «Чиназ НПЗ»;

создана возможность эффективной очистки опасных для окружающей среды базовых масел и сточных вод от аммиака и бензола ООО «Чиназ НПЗ».

Достоверность полученных результатов исследований. Результаты проведенного химического (элементный, гравиметрический) и физико-химического (дифференциальный термокинетический анализ, калориметрический) анализов подтверждены испытаниями на экспериментальных лабораторных устройствах. Обработка полученных данных проводилась статистически путем расчета значений через доверительный интервал среднего с использованием критерия Стьюдента.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что адсорбционно-калориметрические исследования необходимы для теоретической разработки физической адсорбции, а также для практических расчетов устройств и процессов в сорбционной технике, а также для знания основных термодинамических функций изучаемых систем.

Практическая значимость результатов исследований заключается в определении полного механизма адсорбции различных молекул на адсорбентах от начального до давления насыщения и изучение ионно-молекулярных комплексов, образованных молекулами с катионами в активных центрах, что послужат для получения и применения новых сорбентов. Кроме того, полученные результаты могут быть использованы в спецкурсах по физике и коллоидной химии для магистрантов ВУЗов. Изучаемые адсорбенты используются при очистке и сушке бензина и дизельного топлива от органических соединений, ароматических соединений, соединений азота, а также соединений серы; при очистке технических стоков на предприятиях; Полученные данные рекомендуются в качестве основы для синтеза молекулярных сит из местного минерального сырья.

Внедрение результатов исследований. На основе научных результатов по полным термодинамическим характеристикам высокоточной адсорбции (ΔH , ΔG и ΔS) с использованием высоковакуумного адсорбционного калориметрического устройства:

Результаты, полученные на основе дифференциальной теплоты, изотермы, энтропии и термокинетики адсорбции, полученные на цеолитах MFI (ZSM-5) адсорбционно-калориметрическим методом в проекте ФА-Ф7-012 «Синтез новых смешанных лигандных координационных соединений ряда полифункциональных металлов, специфика их строения, реакционная способность и научные основы биологических свойств» были использованы для определения механизмов сорбционных свойств в координационных соединениях с различным строением и активными центрами (Справка АН РУз от 28 октября 2020 г. № 4/1255-2327). В результате были определены природа и энергия связей в атомах, молекулах и ионах, содержащихся в цеолитах и координационных соединениях, что позволило определить их физико-химические свойства, а также термодинамические свойства;

разработки аналогов цеолита типа ZSM-5 внедрены в «Чиноз НКИЗ» для очистки бензина от примесных ароматических соединений (бензола) и соединений серы, а также дизельных топлив от вредных веществ, т.е. от соединений азота и серы (Справка АО «Узбекнефтегаз» № 03-17-5/158 от 14 декабря 2020 г.). В результате удалось повысить степень очистки бензина от дополнительных ароматических соединений (бензола) и соединений серы в 3-10 раз, а также степень очистки дизельного топлива от вредных соединений азота и серы на 80% и 93,75%;

аналоги цеолитов типа ZSM-5 включены в долгосрочные планы АО «Узнефтмахсулот» на 2020-2023 годы на ООО «Чиназ НПЗ» для извлечения экологически опасных аммиака и бензола из базовых масел и сточных вод (Справка АО «Узнефтмахсулот» № 29/15-1395 от 26 июля 2019 г.). В

результате выброс аммиака и бензола снизился до допустимых значений 0,01 мг/л и 0,002 мг/л соответственно.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования обсуждались на 7 международных и 7 национальных научных конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 27 научных работ и 1 монография, из них 12 статей в научных изданиях, рекомендованных к публикации Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан, в том числе 2 тематических, 6 в зарубежных и 4 национальных. опубликовано в журналах.

Объем и структура диссертации. Содержание диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации 187 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 цеолита ZSM-5»** представлена подробная структура цеолитов ZSM-5, то есть количество и расположение атомов в их каркасе и активных центрах, была определена учеными всего мира различными способами. Кроме того, в этой главе рассматриваются специфические свойства цеолитов ZSM-5, то есть процессы, которые происходят на границе паров и газов с различной структурой с цеолитами ZSM-5, в основном адсорбции химии поверхности и пористой структуры твердых фаз и активных центров, которые имеют твердое агрегатное состояние гидрофобной природы. Приведен сопоставительный обзор между адсорбентами полученных физической и химической модификацией на основе природных адсорбентов для химической технологии.

В эту главу также включены исследования зарубежных и отечественных ученых по определению адсорбционных термодинамических свойств различных сорбентов калориметрическими и другими методами, а также анализу поглощения областей в активных центрах.

Во второй главе диссертации **«Принципы адсорбции молекул неорганических веществ в цеолитах ZSM-5»** посвящена адсорбция диоксида углерода, аммиака, молекул воды, в котором по экспериментальным данным подробно описаны изотерма адсорбции и основные термодинамические свойства.

Адсорбция CO₂ цеолитом KZSM-5. На рис. 1а представлена кривая дифференциальной теплоты адсорбции CO₂ при 303 К в цеолите KZSM-5. По

мере увеличения насыщения цеолита образуется постепенное уменьшение тепла, которое характеризуется тремя частями. В первой части снижение дифференциальной теплоты адсорбции диоксида углерода с 69 кДж/моль до 43,8 кДж/моль наблюдалось при $\sim 0,55$ ммоль/г. Затем молекулы CO_2 адсорбируются в количестве 1,11 ммоль/г с небольшим увеличением тепла с $\sim 43,8$ кДж/моль до 45,2 кДж/моль. Третья часть адсорбции образует ступеньку от $\sim 1,11$ ммоль/г до 1,8 ммоль/г, значение, близкое к 27 кДж/моль, т.е. теплоту конденсации CO_2 . Продолжительность первой части (до 0,55 ммоль/г) точно соответствует количеству катионов в элементарной ячейке цеолита. Этот участок соответствует ион-квадрупольному комплексу CO_2 с катионами в матрице цеолита и свидетельствует об образовании мономерного комплекса $\text{CO}_2:\text{K}^+$. Учитывая, что сама цеолитная матрица не адсорбирует диоксид углерода при 303 К, во второй части ZSM-5 представляет собой образование димерного комплекса $2\text{CO}_2:\text{K}^+$ в цеолитной матрице, а в третьей части - тримерного комплекса $3\text{CO}_2:\text{K}^+$. Катионные центры в KZSM-5 сильно различаются по энергии адсорбции.

Изотерма адсорбции диоксида углерода в цеолите KZSM-5 выражена в полулогарифмических координатах (рис. 1б). Равновесные давления при малой насыщенности достигают $P/P^\circ = 3,5 \cdot 10^{-5}$. Соответствует общему количеству катионов до $\sim 0,55$ ммоль/г адсорбции, линия изотермы гибко поднимается, затем становится почти прямой с увеличением адсорбции.

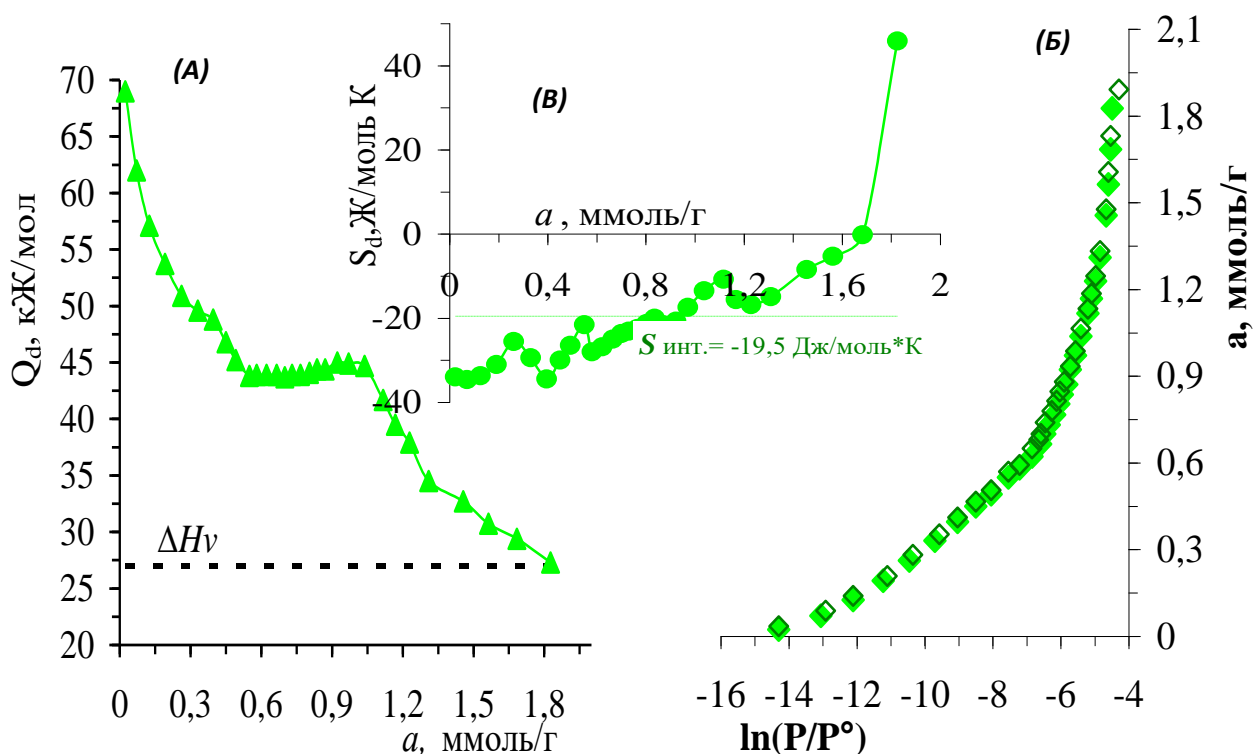


Рис.1. Дифференциальные теплоты адсорбции диоксида углерода в цеолите KZSM-5 при 303К (А), Штриховая линия - теплота конденсации CO_2 при 303 К; изотерма (♦ – экспериментальные данные, ◇ – точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ) (Б) и энтропия (В)

Изотерма адсорбции CO_2 в цеолите KZSM-5 описывается уравнением двумерной теории объемной заполнения микропор (ТОЗМ) (Рис. 1б).

$$a=1,52\exp[-(A/12,4)^4]+0,33\exp[-(A/1,8)^8]$$

где адсорбция при a -ммоль/г и $A = RT \ln (P^\circ/P)$ перенос 1 ммоль газа с поверхности (давление P°) в равновесную газовую фазу (давление P).

Как видно из рис. 1, экспериментальные значения согласуются с расчетными теоретическими данными.

Изменение энтропии адсорбции диоксида углерода в цеолите KZSM-5 рассчитывали на основе изотермических и дифференциальных значений (ΔS_d) с использованием уравнения дифференциальной молярной энтропии Гиббса-Гельмгольца.

$$\Delta S_a = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_a - \lambda) + RT \ln 760/P}{T}$$

Изменение энтропии в процессе адсорбции CO_2 рассчитывали для состояния при стандартных условиях. Где λ - теплота конденсации CO_2 при 303 К, ΔH и ΔG - изменения энтальпии и свободной энергии при адсорбции вещества из стандартного состояния в адсорбированное состояние.

Из графика средней энтропии видно резкое изменение значения энтропии при образовании ионно-молекулярного комплекса в каждом соотношении. В частности, на начальном этапе адсорбции по разности теплоты энтропийные кривые (ΔS_d) волнообразно растут до насыщения $\sim 0,56$ ммоль/г, затем продолжается непрерывно и почти такой же рост ближе к концу насыщения. Взаимодействие диоксида углерода с катионами 1:1 происходит при более низких значениях энтропии. Энтропия линейно возрастает при частичном изгибе от -28 Дж/моль * К до -10 Дж/моль * К, когда скорость адсорбции составляет 1,12 ммоль/г, т.е. ступенчато начинает уменьшаться когда образуется комплекс димера катиона $2\text{CO}_2:\text{K}^+$ с диоксидом углерода. $3\text{CO}_2:\text{K}^+$ изменение энтропии мало влияет на образование ионно-молекулярного комплекса K^+ и бывает почти постоянно. Средняя молекулярная энтропия адсорбции составляет $-19,5$ Дж/моль * К, что намного ниже энтропии жидкого CO_2 и указывает на то, что значительная подвижность адсорбированных молекул в каналах цеолита ограничена (рис. 1 в).

Адсорбция аммиака на цеолитах HZSM-5 и KZSM-5. В цеолите $\text{H}_{3,25}\text{ZSM-5}$ дифференциальная теплота адсорбции (кДж) аммиака выражается кривой, имеющей ступенчатый характер (рис. 2а). Теплота адсорбции начинается с 180 кДж/моль и постепенно теплота конденсации жидкого азота снижается до 20 кДж/моль. Начальная стадия насыщения адсорбции отражает стехиометрическое взаимодействие протонов с заземленной молекулой NH_3 , в которой наблюдается явление химической адсорбции. Всего на исследуемом цеолите HZSM-5 адсорбируется 3,22 ммоль/г молекул аммиака, из которых 2,2 ммоль/г приводит к образованию адсорбата-адсорбента на протонах NH_3 , 1 ммоль/г адсорбата-адсорбата. В среднем на каждый ион водорода адсорбируется 4 молекулы аммиака. Таким образом, первая высокоэнергетическая ступень варьируется от 180 до 64,87 кДж/моль, т.е. адсорбция 0,55 ммоль/г аммиака на каждом протоне выражается в соотношении 1:1. Адсорбция аммиака при концентрации 1,12 ммоль/г на

вторичных катионах с продолжительностью от 64,87 ммоль/г до 41 кДж/моль указывает на образование ионно-молекулярного комплекса $2\text{NH}_3:\text{H}^+$. Теплота адсорбции следующих 2 молекул аммиака почти постоянна, т.е. адсорбируется с выделением тепла ~ 30 кДж/моль с образованием ионно-молекулярного комплекса $4\text{NH}_3:\text{H}^+$. На более поздних стадиях адсорбции дифференциальная теплота адсорбции снижается до 303К за счет взаимодействия 2 молекул адсорбата-адсорбата аммиака с теплотой конденсации жидкого аммиака.

Дифференциальная теплота адсорбции аммиака в цеолите KZSM-5 показана на рис. 2а. Адсорбция теплоты осуществляется ступенчато. При изучении адсорбции аммиака мы случайно обнаружили, что образовался комплекс $\text{K}^+(\text{NH}_3)_7$. В центре вокруг катиона калия образуется пакет из 21 атома водорода. Полученная заверок в зависимости от ее размера может располагаться только на пересечении прямого и зигзагообразного каналов.

Адсорбция аммиака катионами K^+ в различных исходных кристаллографических положениях связана с тремя различными пустотами. Адсорбция происходит в основном в двух из этих пор. В этом случае катионы условно называют K^{I} и K^{II} . Аммиак адсорбируется в соотношении 2:1 в K^{I} и 1:1 в K^{II} . Это соотношение затем сохраняется, и 4 NH_3 адсорбируется на K^{I} и 3 NH_3 на K^{II} в конце насыщения.

На рис. 2б представлена изотерма полулогарифмической координаты адсорбции аммиака на цеолите K^+ ва H^+ ZSM-5. В целом изотерма адсорбции гибкая. При низких давлениях молекулы аммиака сильно взаимодействуют с протонами. Интересной случай этих результатов состоит в том, что при одном и том же насыщении происходит корреляция стадий дифференциально тепловой кривой и изотермы адсорбции друг с другом.

Изотерма адсорбции аммиака цеолитами HZSM-5, KZSM-5 представлена на рис. 2б в полулогарифмических координатах. Изотерма адсорбции аммиака в цеолитах полностью описывается трехмерным уравнением ТОЗМ: для цеолита HZSM-5 следующим образом:

$$a=0,4\exp[A/2824]^{40}+0,4\exp[A/2471]^{15}+2,48\exp[A/1102]^2$$

Первый предел для цеолита KZSM-5 составляет $a_{01} = 2,84$ ммоль/г, $E_1 = 30,8$ кДж/моль и $n_1 = 7$; второй член $a_{02} = 0,65$ ммоль/г, $E_2 = 17,33$ кДж/моль и $n_2 = 3$; для третьего предела $a_{03} = 0,57$ ммоль/г, $E_3 = 9,41$ кДж/моль и $n_3 = 5$; показывает индикатор. График адсорбции, полученный в рамках этой теории, полностью соответствует изотерме, полученной экспериментально.

В цеолитах, в соответствии с ступенчатым характером тепла и энтропии адсорбции аммиака, он имеет полиэкстремальную форму, причем каждая ступень отражает изменение энтропии адсорбции. Энтропия адсорбции аммиака (ΔS_d) рассчитывается из разности дифференциальной теплоты и изотерм адсорбции по уравнению Гиббса-Гельмгольца.

Кривая начальной энтропии находится ниже уровня энтропии жидкого аммиака и становится волнистой по мере увеличения адсорбции (рис. 2в). В первой области энтропия твердого аммиака достигает -380 Дж/моль * К и ~ -204 Дж/моль * К. Это указывает на сильную локализацию аммиака при малых насыщениях. Если принять во внимание, что средние интегральные значения

энтропии составляют -58 и -65,5 Дж/моль * К, подвижность аммиака в цеолитных матрицах обычно находится в заторможенном состоянии.

Время установления адсорбционного равновесия в H^+ и K^+ ZSM-5 очень медленное до $a = 1,45$ ммоль/г, т.е. от 12 часов до 1,5 часов. Кроме того, по мере увеличения насыщенности процесс ускоряется и баланс очень быстро восстанавливается за 2-3 часа.

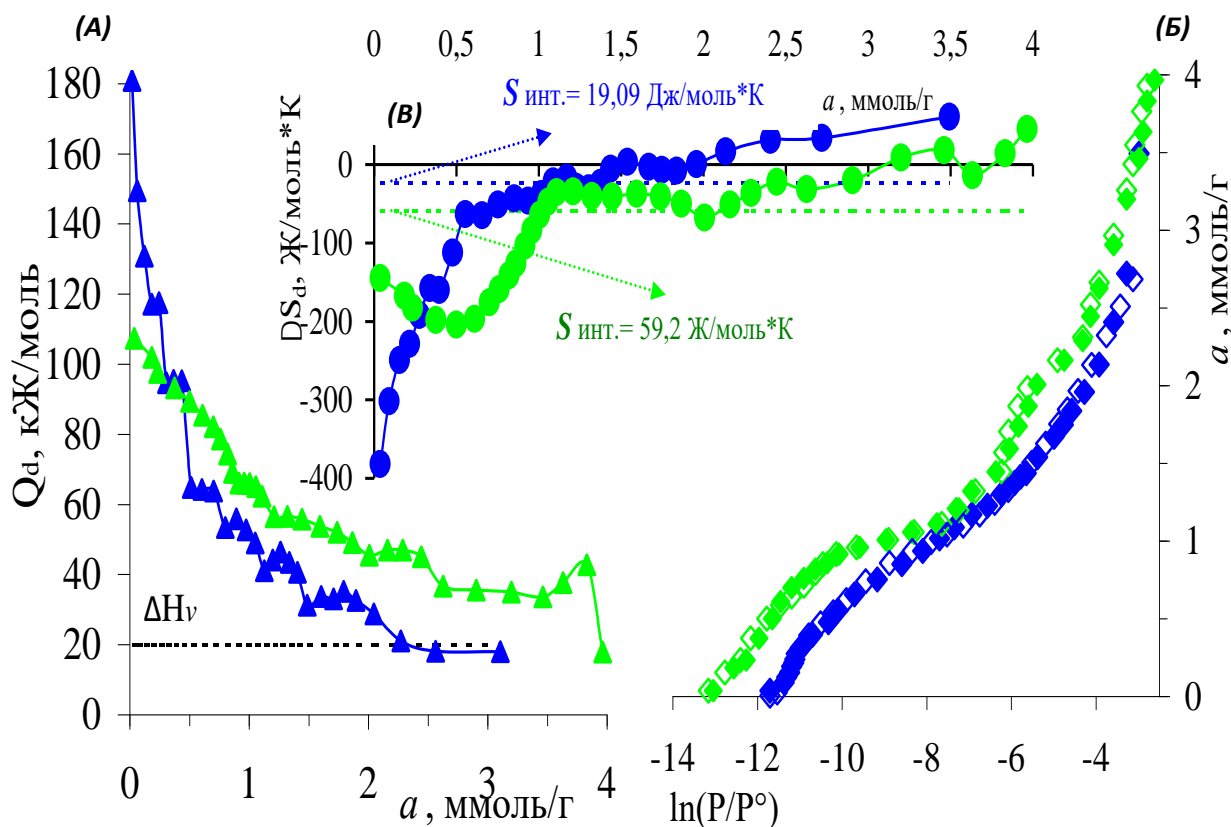


Рис.2. Дифференциальные теплоты адсорбции NH_3 в цеолите K^+ и H^+ -ZSM-5 при 303К (А), Штриховая линия - теплота конденсации NH_3 при 303 К; изотерма (\blacklozenge - K^+ и \blacktriangle - H^+ – экспериментальные данные, \diamond - K^+ и \diamond - H^+ – точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ) (Б) и энтропия (В)

Изотерма адсорбции воды, дифференциальная теплота, энтропия и время теплового равновесия в цеолитах KZSM-5 и HZSM-5. На рис. 3а также показаны разности температур адсорбции водяного пара в цеолитах. Начальные теплоты адсорбции соответствуют схемам $H_2O:H^+$ и $2H_2O:K^+$ для количества сильно адсорбированной воды. Линейное падение температуры цеолита HZSM-5 свидетельствует на то, что протоны в положении экрана удаляются водой вне основных каналов.

Адсорбция второй, третьей и четвертой молекул происходит при температуре в диапазоне 75,3-45,61 кДж/моль, а после завершения резко снижается до 41,67 кДж/моль и образует тетраэдрический ион-дипольный комплекс. По отношению к катиону на цеолите адсорбируется всего 5 молекул воды. Дана дифференциальная теплота адсорбции водяного пара на цеолите KZSM-5. Комплексы K^+ и 8 молекул воды расположены на пересечении

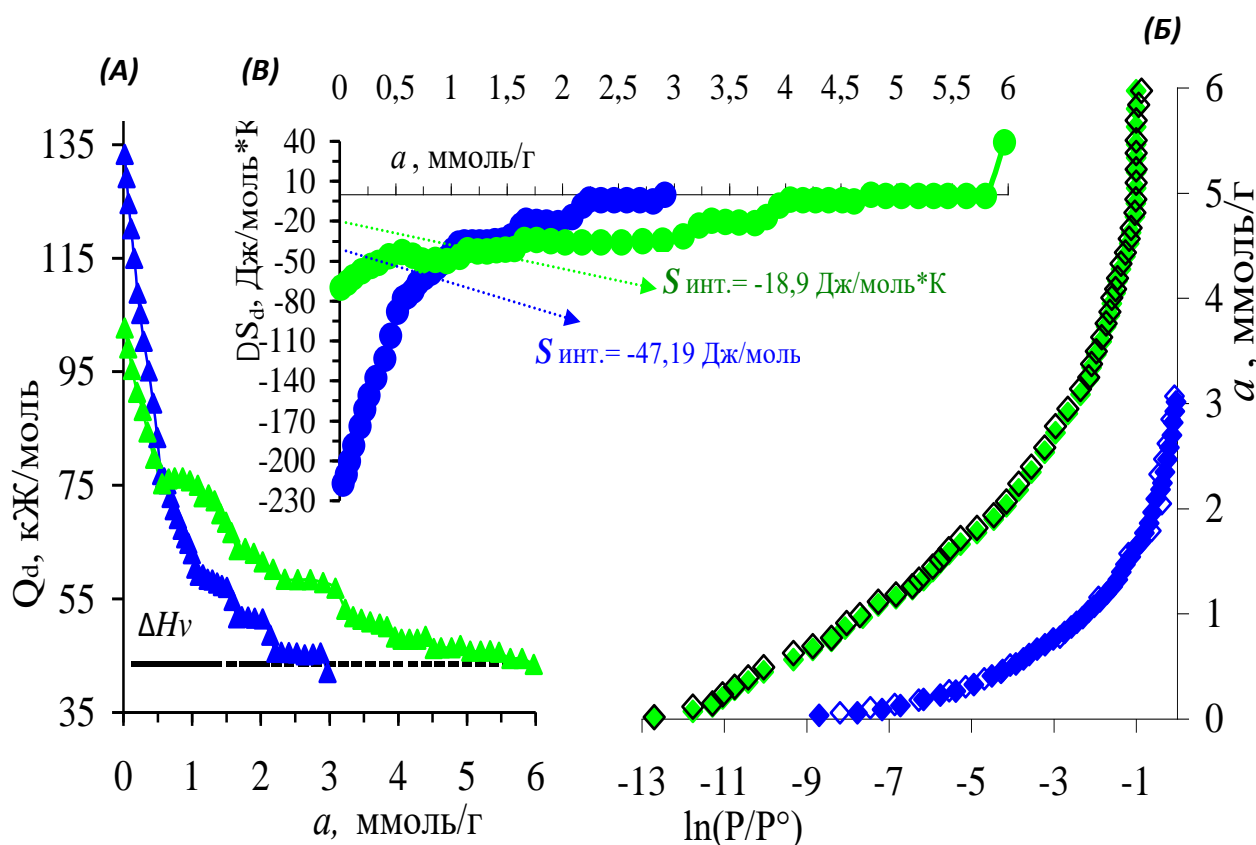


Рис.3. Дифференциальные теплоты адсорбции H_2O в цеолите K^+ и H^+ -ZSM-5 при 303K (А), Штриховая линия - теплота конденсации H_2O при 303 K; изотерма (\blacklozenge - K^+ и \blacklozenge - H^+ – экспериментальные данные, \diamond - K^+ и \diamond - H^+ – точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ) (Б) и энтропия (В)

прямого и зигзагообразного каналов. Суммарная адсорбция составляет 11 молекул воды относительно катиона.

Изотерма адсорбции воды в цеолитах дана в полулогарифмических координатах (рис. 3б) и при низком давлении имеет вид впадины. Это указывает на наличие адсорбционных центров, которые сильно взаимодействуют. Адсорбция воды в цеолитах HZSM-5 и KZSM-5 описывается уравнением ТОЗМ соответственно (рис. 3б). Он описывает адсорбент от нуля до насыщения с помощью трехчленного уравнения ТОЗМ:

$$a = 1,48 \cdot e^{-\left(\frac{A}{14,18}\right)^2} + 0,74 \cdot e^{-\left(\frac{A}{5,26}\right)^2} + 0,78 \cdot e^{-\left(\frac{A}{0,99}\right)^1}$$

$$a = 2,203 \exp[-(A/36,65)^2] + 1,531 \exp[-(A/8,26)^2] + 2,333 \exp[-(A/3,77)^2]$$

В цеолите KZSM-5 энтропия адсорбции воды (ΔS_a) линейно возрастает от максимального значения (69,3 Дж/К*моль) до нулевой линии. Нулевая линия получена как энтропия жидкой воды при адсорбции одиночной молекулы воды относительно катиона K^+ (0,56 ммоль). Затем ΔS_a изменяется волнообразно, то есть проходит через максимум при адсорбции 2 N/M (N/M-адсорбированные адсорбаты на каждом катионе) (-41,3 Дж/К * моль) и проходит через минимальное значение при адсорбции 1,8 N/M (-50 кДж/К · моль). Далее, по мере увеличения заполнения цеолита KZSM-5 молекулами

воды значение ΔS_a увеличивается до 39,3 Дж/К · моль при адсорбции 11 N/M. В общем, подвижность молекул воды, связанных катионами K^+ , очень близка к подвижности жидкой воды.

Цеолит HZSM-5 также связан с заполнением молярной дифференциальной энтропии (ΔS_a) адсорбции воды. При адсорбции 1,65 ммоль/г энтропия становится -19 Дж/моль * К, а затем снижается до -23 Дж/моль * К при 1,9 ммоль/г. Затем энтропия растет волнообразно. $a = 2,97$ ммоль/г равно энтропии жидкой воды (рис. 3в).

Время адсорбционного равновесия замедляется до полного формирования комплекса молекула / катион. Как правило, процесс адсорбции занимает около 11 часов. Область, где образуется четырехмерный комплекс, представляет собой область, где процесс адсорбции замедляется, а время равновесия ускоряется на последующих стадиях адсорбции.

В третьей главе диссертации «**Адсорбция паров одноатомного спирта на цеолите ZSM-5**» посвящена адсорбция молекул метилового и этилового спиртов, в которой подробно описаны основные термодинамические свойства адсорбции: дифференциальная теплота, изотерма, дифференциальная молярная энтропия, а также время установления адсорбционного равновесия.

Изотерма адсорбции метанола, дифференциальная теплота, энтропия и время теплового равновесия в цеолитах HZSM-5 и KZSM-5. Были изучены дифференциальные температуры адсорбции метанола в цеолитах. Как показано на рис. 4а, в начальной части адсорбции дифференциальная тепловая кривая формирует высокоэнергетическую фазу 128,7 кДж/моль, линейно снижающуюся до 83,7 кДж/моль, образуя скачок адсорбции на 0,56 ммоль / г, то есть катион H^+ метанола. Высокоэнергетическая адсорбция происходит с образованием ионно-молекулярного комплекса в соотношении 1:1. При таком же соотношении катиона K^+ адсорбат адсорбируется на высоком уровне энергии 116 кДж/моль. При разнице температур адсорбции 57,1 кДж/моль образуется вторая стадия адсорбции 1,12 ммоль/г, $2CH_3OH:H^+$. Следующие две молекулы метанола частично снижают дифференциальную теплоту адсорбции до 55,1 кДж/моль, образуя тетракомплекс $4CH_3OH:H^+$ со скоростью адсорбции 2,25 ммоль/г. В K^+ -центрированном цеолите по мере увеличения адсорбции постепенно образуются комплексы с различными соотношениями между двумя, тремя и четырьмя молекулами спирта и катионом K^+ , а тепло уменьшается с 64,8 кДж/моль до 55 кДж/моль. Адсорбция метанола на цеолите HZSM-5 составляет 8 молекул в пересчете на катион. В цеолите KZSM-5 этот показатель составляет 6,5 молекул.

Изотерма адсорбции метанола в цеолите HZSM-5 получена при относительных давлениях $P/P_s = 0,826$ (или до $P = 124$ мм.рт.ст.), до 8 N/M. Если принять плотность метанола в цеолите, как в нормальной жидкости при температуре эксперимента, и вычислить объем, занимаемый молекулой метанола при насыщении, то можно увидеть, что цеолит HZSM-5 занимает ~ 0,18 см³/г сорбционного объема, что составляет ~ 98%.

Изотерма адсорбции метанола в цеолите KZSM-5 доведена до 6,5 N/M при относительных давлениях $P/P_s = 0,788$ (или до $P = 112$ мм.рт.ст.) (рис. 4б).

Предположив, что плотность метанола в цеолите такая же, как в нормальной жидкости при температуре эксперимента, и рассчитав объем, занимаемый насыщенной молекулой метанола, можно увидеть, что цеолит KZSM-5 занимает $\sim 0,178 \text{ см}^3/\text{г}$ сорбционного объема, что составляет $\sim 90\%$.

Как видно из рис. 4, расчетные теоретические данные коррелируют с экспериментальными данными.

Молярная дифференциальная энтропия (ΔS_a) адсорбции метанола в H^+ и K^+ активно-сфокусированных цеолитах ZSM-5 отличается от энтропии жидкого метанола и находится ниже нуля. Это свидетельствует о сильном взаимодействии метанола с катионом в соотношении 1: 1. При адсорбции начала адсорбции (ΔS_a) от 1 N/M до 4 N/M величина ΔS_a постепенно изменяется. Последующие стадии адсорбции проходят в «силикатной» части цеолита. По средней молярной энтропии адсорбции подвижность спирта в цеолите ниже подвижности метанола в жидкой фазе, но близка к его подвижности в твердой фазе (рис. 4в).

Время установления адсорбционного равновесия проходит через максимум при соотношении K^+ и метанола 1: 1, как в состоянии адсорбции в HZSM-5 (8,86 часа). Последующая адсорбция вызывает миграцию катионов H^+ из боковых каналов цеолита в полости пересечения и основного канала из-за резкого снижения равновесного значения. При адсорбции с катионами K^+ явления диффузии не наблюдали. Катионы метанола осаждаются в каналах цеолита в соотношении 1: 1, образуя комплексы S-размера. В местах

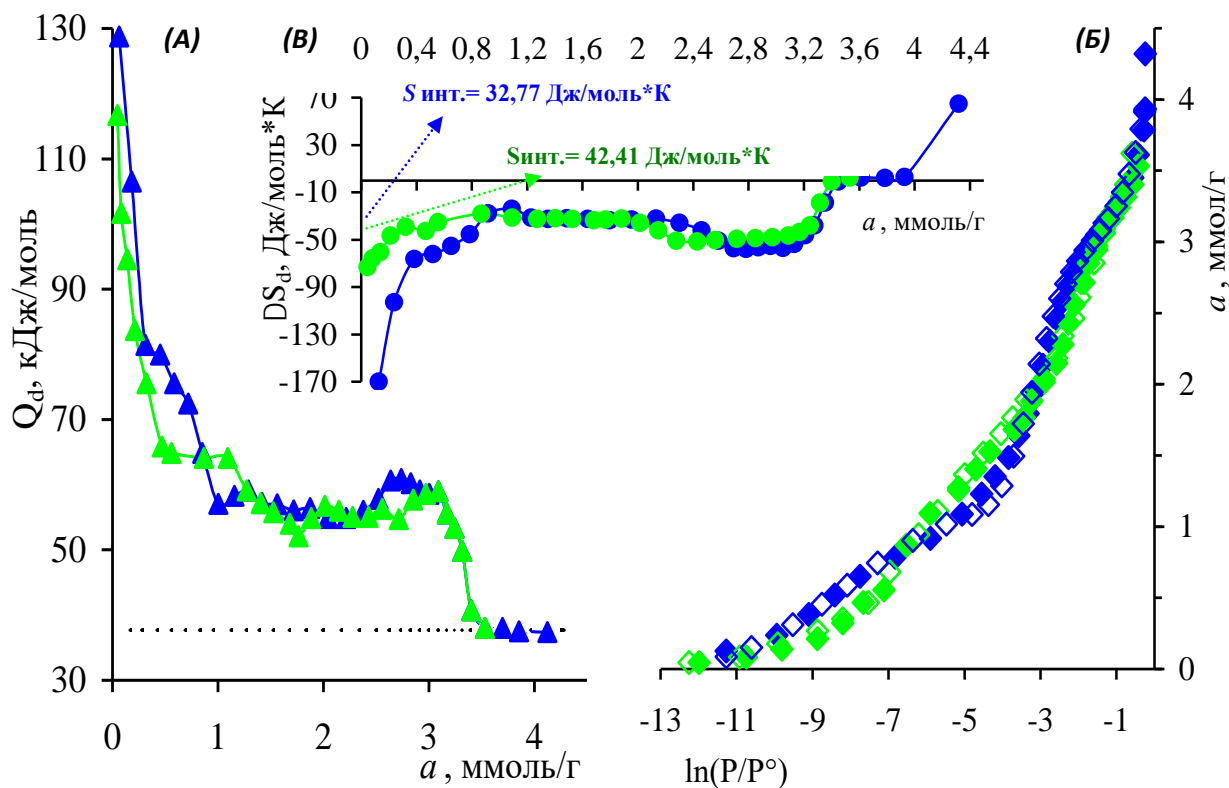


Рис.4. Дифференциальные теплоты адсорбции метанола в цеолите K^+ и H^+ -ZSM-5 при 303K (А), Штриховая линия - теплота конденсации CH_3OH при 303 K; изотерма (\blacklozenge - K^+ и \blacklozenge - H^+ – экспериментальные данные, \diamond - K^+ и \diamond - H^+ – точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ) (Б) и энтропия (В)

пересечения каналов он адсорбируется с образованием комплексов тетраэдрической структуры.

Изотерма адсорбции этанола, дифференциальная теплота, энтропия и время теплового равновесия в цеолитах KZSM-5 и HZSM-5. Кривая адсорбции этанола в цеолите KZSM-5 состоит в основном из четырех частей: первая - в интервале насыщения от 0 до 0,55 ммоль / г молекула этанола адсорбируется при высоких температурах, и Q_d уменьшается со 140 до 84,7 кДж/моль; последняя - в интервале насыщения от 0,55 до ~ 1,14 ммоль/г, где молекула этанола адсорбируется до температуры ~ 71,7 кДж/моль; третья кривая от ~ 1,14 ммоль/г до ~ 1,8 ммоль/г формирует два плато (71,7 кДж/моль и ~ 63 кДж/моль) и, наконец, четвертая от ~ 1,8 ммоль/г до ~ 3 ммоль/г, а температуры постоянны и составляют в среднем ~ 70 кДж/моль. Затем кривая проходит через максимум (~ 74 кДж/моль), который невелик при 2,59 ммоль/г, а затем падает до теплоты конденсации при 3 ммоль/г (рис. 5а).

В HZSM-5 на кривой дифференциальной теплоты адсорбции (Q_d) отсутствует область с высокой температурой нагрева (рис. 5а). Адсорбция этанола начинается с теплоты 121,7 кДж/моль, дифференциальная теплота адсорбции линейно уменьшается с насыщением и проходит через максимум (71,7 кДж/моль) при насыщении 2,35 ммоль/г. После чего теплота кривого снижается до теплоты конденсации этанола. Адсорбционные каналы силиколита ZSM-5 представляют собой одну и ту же нанопористую систему с прочной связью образующееся за счет взаимодействий адсорбат-адсорбат, что приводит к постоянному увеличению температуры адсорбции.

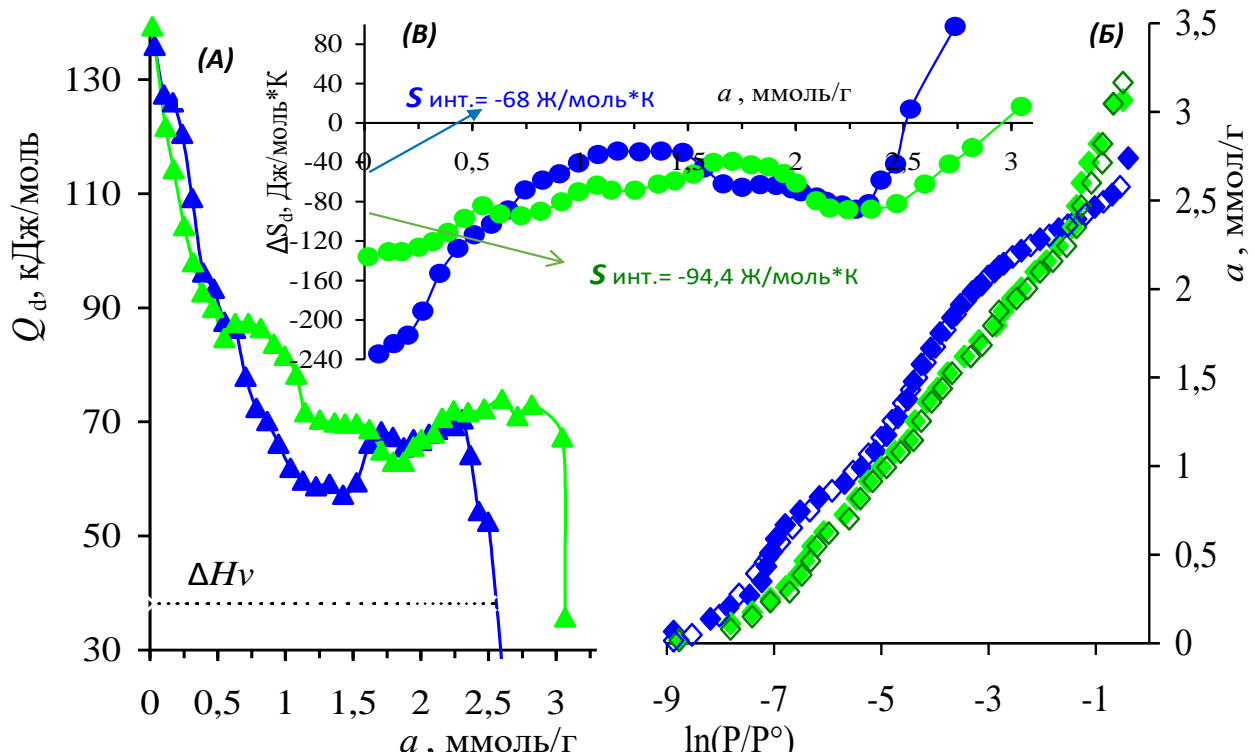


Рис.5. Дифференциальные теплоты адсорбции этанола в цеолите K⁺ и H⁺-ZSM-5 при 303 К (А), Штриховая линия - теплота конденсации C₂H₅ОН при 303 К; изотерма (◆-K⁺ и ◆-H⁺ – экспериментальные данные, ◇- K⁺ и ◇- H⁺– точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ) (Б) и энтропия (В)

На рис. 5б представлена три кривых изотермы адсорбции этанола в цеолите KZSM-5 и их части представлено на рис. 5б. Изотерма была доведена почти до насыщения ($a = 3$ ммоль/г при $P/P_0 = 0,85$). При комнатной температуре цеолит HZSM-5 Si/Al = 28,3 адсорбируется приблизительно при $a = 2,5$ ммоль/г этанола. В начальной части изотермы изотерма адсорбции имеет выпуклый вид, что свидетельствует о наличии адсорбционных центров с сильными взаимодействиями. Тогда изотерма частично имеет точку изгиба 2,0 ммоль/г. Изотерма адсорбции этанола в цеолите соответствует типу 1 по классификации Браунэра. Изотерма адсорбции этанола в цеолите KZSM-5, от малых насыщений до ~ 3 ммоль/г, описывается с помощью двухчленного уравнения ТОЗМ:

$$a = 1,665 \exp[-(A/12,46)^4] + 1,33 \exp[-(A/1,03)^6]$$

Для цеолита HZSM-5 является следующий:

$$a = 0,66 \exp[-(A/12,46)^4] + 1,2 \exp[-(A/1,03)^6] + 0,78 \exp[-(A/5,68)^2]$$

Приведена кривая зависимость время равновесия адсорбции от количество адсорбции. Видно, что величина адсорбции в цеолитах K- и HZSM-5 мала до 0,55 ммоль/г (τ составляет в среднем 8,5-10 часов). Это связано с медленным перераспределением молекул этанола в слое адсорбента. После 2 ммоль/г процесс ускоряется и равновесие устанавливается от 2,5-3,64 часа до 11-23 минут.

В четвертой главе диссертации «Адсорбция н-алканов в цеолите ZSM-5» описан основной термодинамический анализ адсорбции н-гексан ва н-гептан.

Изотерма адсорбции н-гексана, дифференциальная теплота, энтропия и время теплового равновесия в цеолитах HZSM-5 и KZSM-5. В цеолите HZSM-5 дифференциальные температуры адсорбции н-гексана резко снижаются при малых насыщениях (до 0,167 ммоль/г) от 108,71 кДж/моль до 80,74 кДж/моль (рис.6а) и остаются практически неизменными при величине адсорбции 0,525 ммоль/г. В цеолите KZSM-5, напротив, при низких значениях насыщения (до 0,159 ммоль/г) он резко снижается с 104 кДж/моль до 91,8 кДж/моль и практически не изменяется при величине адсорбции 0,553 ммоль/г. Причина относительно высоких (до $\sim 0,5$ ммоль/г) температур дифференциальной теплоты адсорбции н-гексана в цеолите K^+, H^+ -ZSM-5 при низких значениях насыщения связана с взаимодействием между катионами калия и водорода, с которыми индуцируется эффект индукции н-гексана. С увеличением насыщения в основной части температуры адсорбции н-гексана практически не изменяются (~ 80 кДж/моль).

В цеолите HZSM-5 тепловая кривая н-гексана резко падает до адсорбции 1,27 моль/г, а теплота конденсации падает до 30,73 кДж/моль. В цеолите KZSM-5 это значение составляет 1,45 ммоль/г. В цеолите K^+, H^+ -ZSM-5 линия изотермы адсорбции н-гексана выше значений линии изотермы н-гептана.

Изотерма адсорбции н-гексана в цеолитах HZSM-5 и KZSM-5 описывается трехчленными уравнениями ТОЗМ соответственно (рис. 6б):

$$a = 0,713 \exp[-(A/19,77)^{10}] + 0,355 \exp[-(A/18,97)^8] + 1,38 \exp[-(A/1,79)^1]$$

$$a = 0,42 \exp[-(A/32,1)^9] + 0,215 \exp[-(A/16,82)^4] + 0,96 \exp[-(A/11,9)^{11}]$$

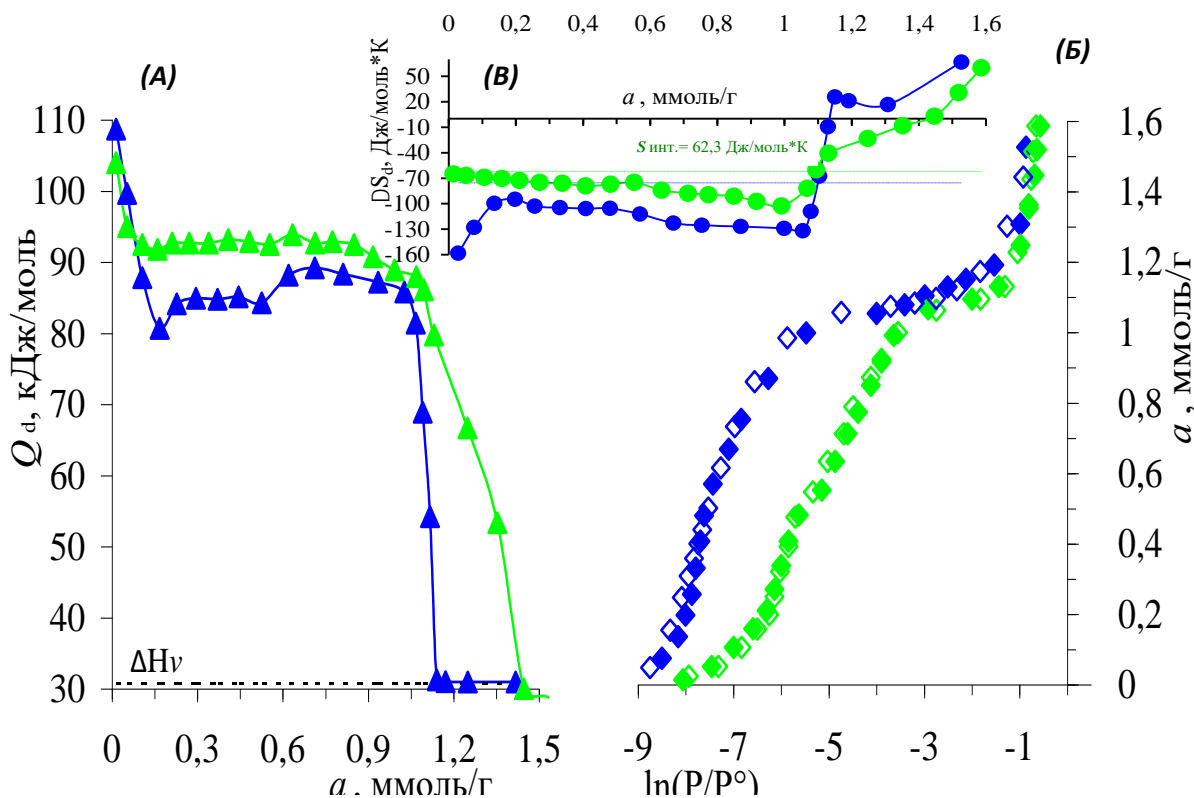


Рис.6. Дифференциальные теплоты адсорбции н-гексана в цеолите K^+ и H^+ -ZSM-5 при 303К (А), Штриховая линия - теплота конденсации н-гексана при 303 К; изотерма (\blacklozenge - K^+ и \blacklozenge - H^+ – экспериментальные данные, \diamond - K^+ и \diamond - H^+ – точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ) (Б) и энтропия (В)

Приведена молярная дифференциальная энтропия адсорбции н-гексана на цеолитах K^+ и H^+ -ZSM-5. Энтропия жидкого н-гексана принималась равной нулю. Как видно, что вся часть каналов цеолита кривого насыщения ΔS_a с н-гексаном расположена на нижнем конце значения энтропии жидкого н-гексана, что, в отличие от цеолитов KZSM-5 и NaZSM-5, дает твердое состояние молекул, адсорбированных на каналах цеолита HZSM-5. На диаграмме энтропии показано сильное дисперсионное взаимодействие адсорбат-адсорбент. При адсорбции 1 ммоль / г ΔS_a снижается до -132 и -102 Дж/моль * К, свидетельствует на то, что подвижность молекул н-гексана в области насыщения сильно ограничена(рис. 6в).

Изотерма адсорбции н-гептана, дифференциальная теплота, энтропия и время теплового равновесия в цеолитах KZSM-5. В бездефектном цеолите KZSM-5 разность температур н-гептана была измерена при 303 К. На цеолите KZSM-5 при низких насыщениях (до 0,208 ммоль/г) температуры адсорбции н-гептана снижаются с 110 кДж/моль до 103,7 кДж/моль (рис. 7а). Причиной высоких температур при низкой насыщенности являются эти катионы калия, с которыми н-гептан взаимодействует из-за индукционного эффекта. Вклад индукции в общую энергию адсорбции составляет 15,5 кДж/моль.

Изотерма адсорбции н-гептана в цеолите KZSM-5 исследована при 303К (рис.7б). При малых насыщениях равновесие устанавливается при относительном давлении $P/P_0=3\cdot 10^{-5}$, а при полном насыщении

относительное давление адсорбции достигает $1,179 \text{ ммоль/г } P/P_0 = 0,88$ (48,46 мм рут. ст.).

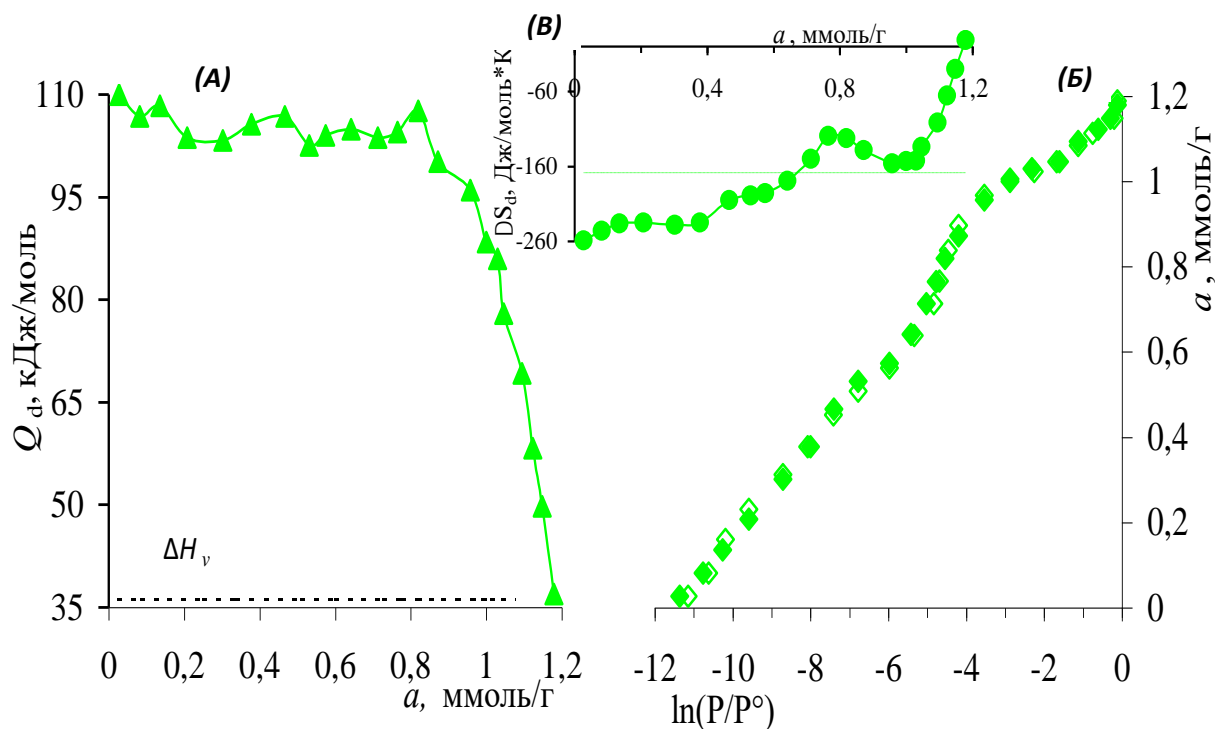


Рис.7. Дифференциальные теплоты адсорбции н-гептана в цеолите K^+ и H^+ -ZSM-5 при 303K (А), Штриховая линия - теплота конденсации н-гептана при 303 К; изотерма (\blacklozenge - K^+ и \blacklozenge - H^+ – экспериментальные данные, \diamond - K^+ и \diamond - H^+ – точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ) (Б) и энтропия (В)

Энтропия адсорбции н-гептана на цеолите KZSM-5 (ΔS_a), все значения кривой ΔS_a при насыщении н-гептаном каналов цеолита находятся в отрицательной части графика энтропии, что свидетельствует о плотности адсорбированных молекул в каналах цеолита KZSM-5 (рис. 7в).

Время установления равновесия адсорбции н-гептана в цеолите KZSM-5 также колебательно изменяется и указывает на специфику процесса адсорбции. На кривой можно выделить максимум 3. На первом этапе н-гептан адсорбируется на катионах К. Уменьшение кинетики в конце процесса может быть связано со сложностью движения адсорбированных молекул н-гептана в различных сегментах цеолита.

Пятая глава диссертации «**Адсорбция ароматических углеводородов в цеолите ZSM-5**» излагает анализ важных термодинамических показателей адсорбции, таких как изотерма, кинетика, дифференциальная теплота и энтропия адсорбции бензола, орто-, мета-, пара-ксиленолов на цеолитах $K_{(3,6)}$ и $NH_{4(1,35)}ZSM-5$, а также синтезированных из местного сырья аналога ZSM-5, что описывает термодинамические свойства адсорбции триэтиламина и их применение на практике.

Изотерма, дифференциальная теплота и энтропия адсорбции бензола в цеолите $K_{3,6}ZSM-5$. Дифференциальные температуры адсорбции бензола на цеолите KZSM-5 показаны на рис. 8а. Как видно из рисунка, температуры адсорбции бензола в цеолите KZSM-5 по этапно изменяются с увеличением степени насыщения.

На начальном этапе теплоты адсорбции бензола в цеолите KZSM-5 линейно снижаются при 0,55 ммоль/г со 100 кДж/моль до 56,7 кДж/моль. Затем образуются 2 отчетливо видимые фазы длительностью 0,57 и 0,31 ммоль/г: первая при ~56,7 кДж/моль и вторая при ~56,7 кДж/моль. На заключительной стадии адсорбции (1,43 ммоль/г) теплота падает до 35,9 кДж/моль перед конденсацией. На первой высокоэнергетической стадии образуются π -комплексы бензола с катионом K^+ и наблюдается локализация образовавшихся комплексов на пересечении прямых и зигзагообразных каналов. Впоследствии адсорбция происходит в зигзагообразном (вторая стадия) и прямом (третья стадия) каналах цеолита, поскольку с точки зрения температуры адсорбции они соответствуют температурам адсорбции бензола в этих каналах (много данных о температурах адсорбции бензола в различных катионных формах цеолита ZSM-5 и кремнезема). На третьей стадии π -комплексы в виде сэндвича образуются в остальных катионах K^+ с другой молекулой бензола, и они располагаются на пересечении каналов.

Изотерма адсорбции бензола в цеолите KZSM-5 в полулогарифмических координатах представлена на рис. 8б. При малых насыщениях равновесные давления достигают $P/P^\circ = 5 \cdot 10^{-6}$, что свидетельствует о сильной адсорбции бензола в цеолите KZSM-5.

Изотерма адсорбции бензола в цеолите KZSM-5 удовлетворительно описывается теорией Дубинина трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,71 \exp[-(A/26,44)^6] + 0,25 \exp[-(A/14,02)^4] + 0,59 \exp[-(A/3,37)^1]$$

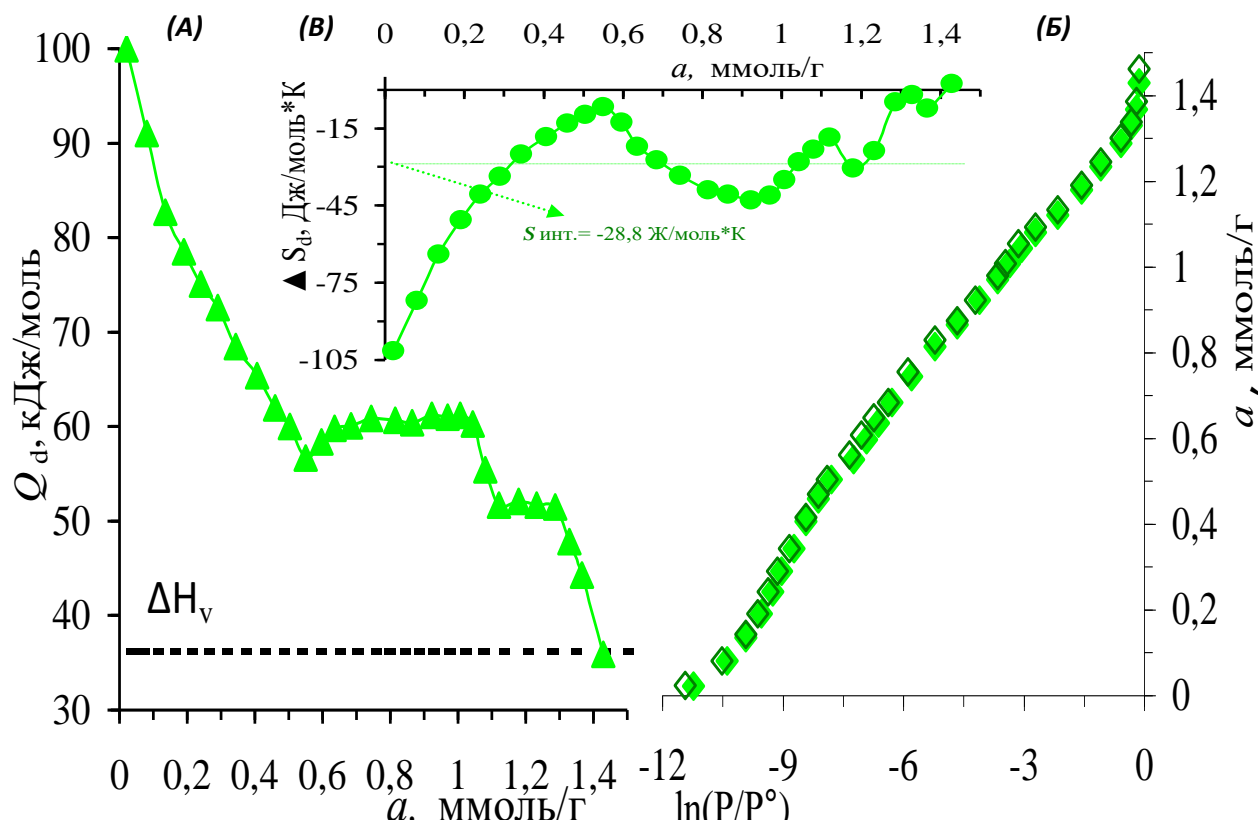


Рис.8. Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите KZSM-5 при 303К (А), Штриховая линия - теплота конденсации бензол при 303 К; изотерма (◆— экспериментальные данные, ◇— точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ) (Б) и энтропия (В)

KZSM-5 связан с заполнением мольной дифференциальной энтропии (ΔS_d) адсорбции бензола на цеолите (энтропия жидкого бензола принята равной нулю (рис.8в). В целом, она ниже энтропии жидкого бензола, что указывает на то, что подвижность молекул бензола в цеолите ограничена. При низких значениях насыщения $\Delta S_d = 0,45$ ммоль/г адсорбция возрастает от минимального значения (-145 Дж/К · моль) до -64 Дж/К · моль.

Очень очевидно, что направление кривой, показывающее время установления адсорбционного равновесия зависит от насыщения. До 0,4 ммоль/г замедляет процесс равновесия (5,2 часа). При относительно высоких насыщениях оно резко ускоряется. Время установления адсорбционного равновесия от 0,45 до 1,12 ммоль/г варьируется от 3,5 часов до 1 часа. При 1,24 ммоль/г насыщении кривая проходит через максимум.

На рис. 9а показаны дифференциальные теплоты (Q_d) адсорбции ксилола на цеолитах K^+ -ZSM-5. Кривая имеет сложный ступенчатый характер. Диапазон высоких энергий простирается до 0,541 ммоль/г, что точно соответствует количеству катионов на ячейку цеолитов. Теплота в этой области в основном снижается со 100 до 50 кДж/моль. Во второй части диапазона относительно низких энергий, простирающийся от 0,541 до 0,12 ммоль/г во второй области, эквивалентен количеству молекул ксилола, адсорбированных в одной элементарной ячейке. На этом этапе теплота

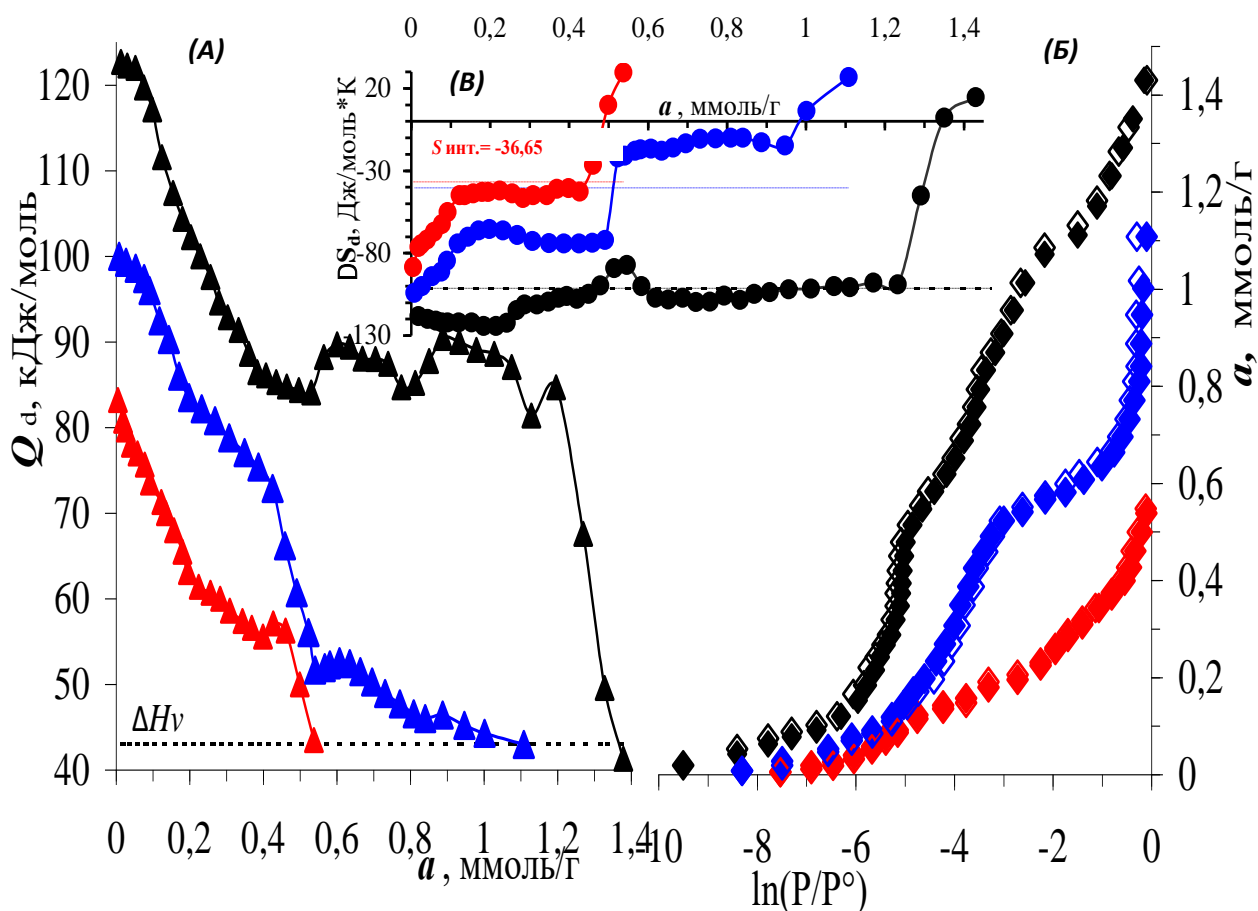


Рис.9. Дифференциальные теплоты адсорбции ксилола в цеолите KZSM-5 при 303К (А), Штриховая линия - теплота конденсации ксилола при 303 К; изотерма (♦-орто, ♦-пара и ♦-мета-ксилол – экспериментальные данные, ◇ – точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ) (Б) и энтропия (В)

адсорбции снижается в среднем с 80 до 46 кДж/моль. Связь между этими двумя регионами очевидна. Ступенчатая кривая Q_d в области высоких энергий показывает, что центры адсорбции не совпадают. С ними ксилол образует π -комплексы. Адсорбция ортоксилола (6 молекул на ячейку) вдвое больше адсорбции мета-ксилола (3 молекулы на ячейку), и оба значения адсорбции ниже, чем адсорбция пара-ксилола (8 молекул на ячейку).

В этом соотношении можно рассчитать процент, то есть пара-ксилол заполняет объем цеолита на 100%, орто-ксилол - на 75%, мета-ксилол - на 37,6%. Относительно удобными местами для локализации мета-ксилола являются пересечения прямых и зигзагообразных каналов с диаметром пористости $\sim 8 \text{ \AA}$.

На рис. 9б и 10а показана изотерма адсорбции ксилолов в полулогарифмических координатах в цеолитах К и NH_4^+ ZSM-5. Как видно из рисунков, равновесные давления в области малых насыщений очень низкие, что является показателем прочности π -комплексов. По температурам адсорбции изотерма состоит из двух участков. Первая высокоэнергетическая область (до $\sim 0,541$ ммоль/г) является сигмовидной и характеризуется резким подъемом среднего поля.

Молярная дифференциальная энтропия адсорбции ксилола (ΔS_d) рассчитывалась из изотермы и дифференциальной теплоты адсорбции на основе уравнения Гиббса-Гельмгольца (значение энтропии жидкого ксилола принималось равным нулю). В общем, описание состояния адсорбата в

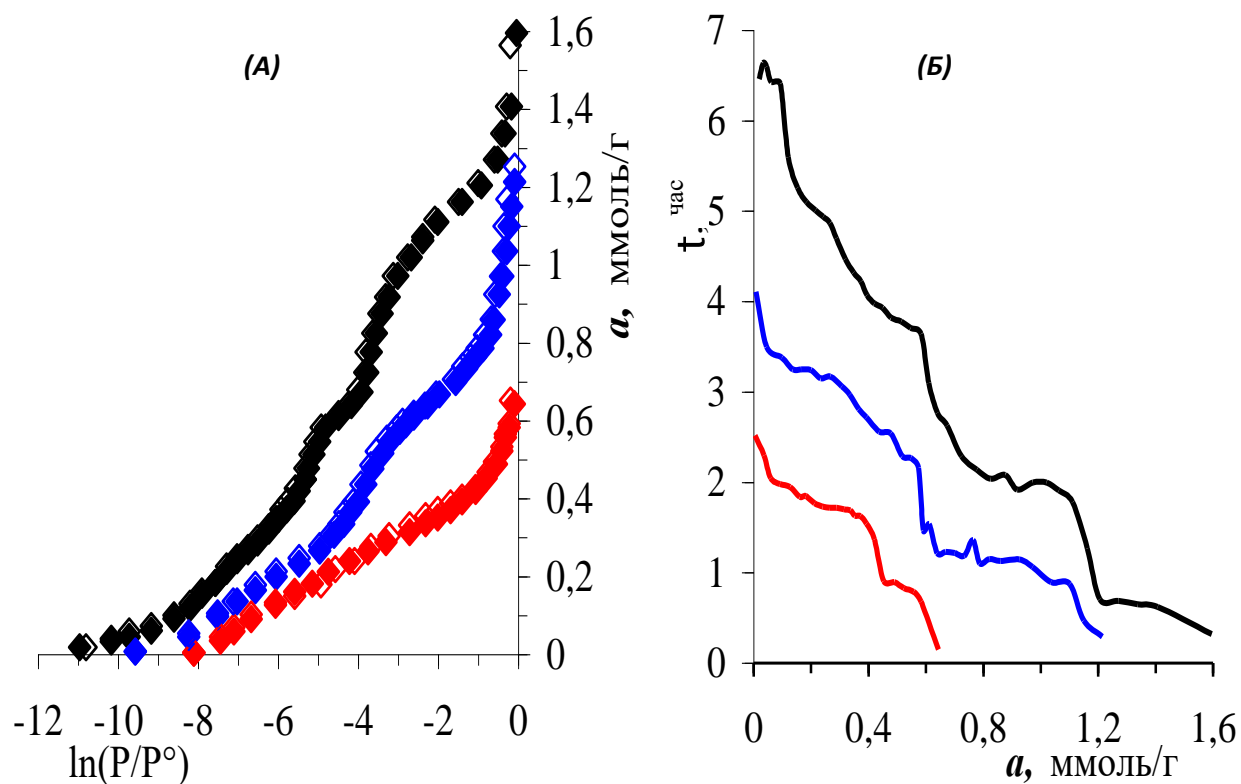


Рис.10. Изотерма адсорбции ксилола в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ при 303K (А), -орто, \blacklozenge -пара и \blacklozenge -мета-ксилол – экспериментальные данные, \diamond – точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ) и кинетика (Б)

цеолите представляет собой среднюю молярную интегральную энтропию этой адсорбции, которая указывает на то, что положение в матрице ZSM-5 тормозится во всех изомерах ксилола (рис. 9в).

Связь между временем установления адсорбционного взаимодействия и адсорбции, волнообразная, в орто-, мета-, пара-ксилолах соответственно 4; 2,5; и снижается с 6,5 часов до 13 минут. Замедленная кинетика адсорбции в первой области связана со сложностью движения больших молекул мета- и орто-ксилола по каналам с относительно небольшими размерами от адсорбата. В случае пара-ксилола, однако, можно видеть, что время, необходимое для связывания адсорбата с активными центрами цеолита без препятствий через эти индикаторные каналы, велико (рис.10б).

Испытания сорбента ZSM-5 из местного минерального сырья для очистки продуктов нефтеперерабатывающей промышленности. На основе вышеуказанных научных исследований были испытаны новые сорбенты из минерального сырья для очистки продуктов нефтяной промышленности от отходов.

При качественном производстве нефтепродуктов определены их физико-химические свойства и в качестве адсорбентов выбраны аналоги цеолитов типа ZSM-5, синтезированные из местного сырья, а также выбраны адсорбаты, ароматических веществ, серных веществ и соединений азота. Для определения механизма адсорбции этих исследуемых молекул и образовавшегося ионно-молекулярного комплекса были проведены экспериментальные испытания в производственно-технической лаборатории Чиназского нефтеперерабатывающего завода.

Адсорбционно-калориметрическим методом изучены изотермы и теплота адсорбции триэтиламина на внешней поверхности цеолитов ZSM-5, синтезированных из местного сырья. Было обнаружено, что на внешней поверхности цеолита имеется 2 различных типа адсорбционных центров, и это положительный результат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Цеолит ZSM-5 находится в кристаллической структуре в экранированном состоянии катионов водорода. В процессе адсорбции наблюдается образование различных ионно-молекулярных комплексов, миграция катионов водорода из боковых каналов цеолитной структуры к местам пересечения и основным каналам. Катионы водорода расположены в дополнительных каналах, поэтому они не могут образовывать полную связь с молекулами CO_2 . В цеолите KZSM-5 положение K^+ объясняется последовательной координацией 3 молекул CO_2 .

2. Адсорбция молекул н-гептана на цеолите KZSM-5 от начала до конечного давления насыщения с теплотой адсорбции ~ 91 кДж/моль комплекс $\text{K}^+:\text{2н-гептан}$, а в случае н-гексана с теплотой адсорбции ~ 80 кДж/моль $\text{K}^+:\text{2н-гексан}$ и цеолит HZSM-5 образует комплекс. Это означает, что теплота соответствует теории инкриминирования. Было обнаружено, что адсорбция в

областях пересечения каналов и в зигзагообразных каналах очень медленная. Молекулы н-гептана адсорбируются на цеолите KZSM-5 до общего сорбционного объема $0,185 \text{ см}^3/\text{г}$, т.е. почти полностью 100% адсорбируется всем адсорбционным объемом, что свидетельствует об отсутствии аморфной фазы в адсорбционном объеме.

3. Адсорбция бензола в цеолите KZSM-5 начинается с образования π -комплексной связи в комплексе $\text{K}^+ : 2\text{C}_6\text{H}_6$ в виде сэндвича с молекулами катиона и бензола в активных центрах на пересечении каналов со средней теплотой $\sim 100\text{-}55 \text{ кДж/моль}$. Далее локализация адсорбатов продолжается в зигзагообразных каналах с теплотой $\sim 62 \text{ кДж/моль}$, а в прямых каналах адсорбируется при теплоте $x > \sim 58 \text{ кДж/моль}$. Объясняется это тем, что движение молекул бензола по каналам очень медленное.

4. В цеолите K^+ , H^+ , -ZSM-5 дифференциальная теплота молекул метилового спирта состоит из волнистых линий, что приводит к образованию тетраметоксокомплекса на активных центрах. Первоначально теплота адсорбции достигает максимального значения 118 кДж/моль , а теплота уменьшается при напряжении 58 кДж/моль . Это свидетельствует на образование тетраэдрического метоксокомплекса.

5. Кривой этанола как кривой метанола также можно разделить на 4 основные части, такие как кривая метанола. Это указывает на образование тетраэдрического этоксокомплекса. Адсорбция метилового и этилового спиртов показала взаимную эксплояцию совместимости дифференциальной теплотворной способности.

6. Отчетливо выражена корреляция тепловых стадий адсорбции молекул воды, эта величина составляет $0,55 \text{ ммоль/г}$ в HZSM-5 и $0,56 \text{ ммоль/г}$ в KZSM-5. В результате образуются тетрааквальный комплекс $\text{H}^+ : 4(\text{H}_2\text{O})$ и битетрааквальный комплекс $4(\text{H}_2\text{O}) : \text{K}^+ : 4(\text{H}_2\text{O})$ соответственно.

7. Дифференциальная теплота при адсорбция аммиака в цеолите HZSM-5 проходит с высокими значениями кислотности в активных центрах цеолита, что наблюдалась адсорбция по ступеням тепловой линии при соотношении 1 : 1. Это указывает на то, что каждому катиону соответствует 6 молекул NH_3 . В цеолите KZSM-5 он имеет 2 основных энергетических уровня и адсорбируется в I-пористости в соотношении 2 : 1 и во II-пористости в соотношении 1 : 1, т.е. 6 молекул NH_3 образуют связь с I-пористостью, 3 молекулы NH_3 - с II-пористостью. Каждый катион содержит в среднем 7 молекул аммиака.

8. Цеолиты K^+ , NH_4^+ ZSM-5 на весь адсорбционный объем параксилола 100% (в среднем 8 молекул на элементарную ячейку), ортоксилола - 75% (в среднем 6 молекул на элементарную ячейку) и мета-ксилола - 37,6% (в среднем 3 молекулы на элементарную ячейку) адсорбируются. В перекрестках каналов соединения наблюдается адсорбция катионов орто-, мета-, параксилолами в виде сэндвичевых π -комплексов.

9. В результате изучения термодинамических свойств адсорбции триэтиламина на внешней поверхности цеолитов ZSM-5, синтезированных из

местного сырья, наличие 2 различных типов адсорбционных центров на внешней поверхности цеолита объясняется этим положительным результатом.

10. Полученные результаты исследования прошли опытные испытания на "Чинос-НПЗ" и получены положительные результаты. На основе полученных результатов в будущем послужат научной основой для различных отраслей, в том числе сушка, очистка нефти и нефтепродуктов и получение высокоэффективных цеолитов из местного сырья используемых в качестве катализаторов.

**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

YAKUBOV YULDOSH YUSUPBOEVICH

**ENERGY OF ADSORPTION OF MOLECULES OF DIFFERENT
STRUCTURE IN SYNTHETIC ZEOLITES**

02.00.11–Colloidal and Membrane Chemistry

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

Tashkent-2021

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/K96.

Dissertation was carried out at Institute of General and Inorganic Chemistry.

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:

Rakhmatkariyeva Firusa Gairatovna
doctor of chemical science

Official Opponents:

Ismoilov Rovshan Israilovich
doctor of chemical science, professor

Akbarov Khamdam Ikramovich
doctor of chemical science, professor

Kuldasheva Shakhnoza Abdulazizovna
doctor of technical science

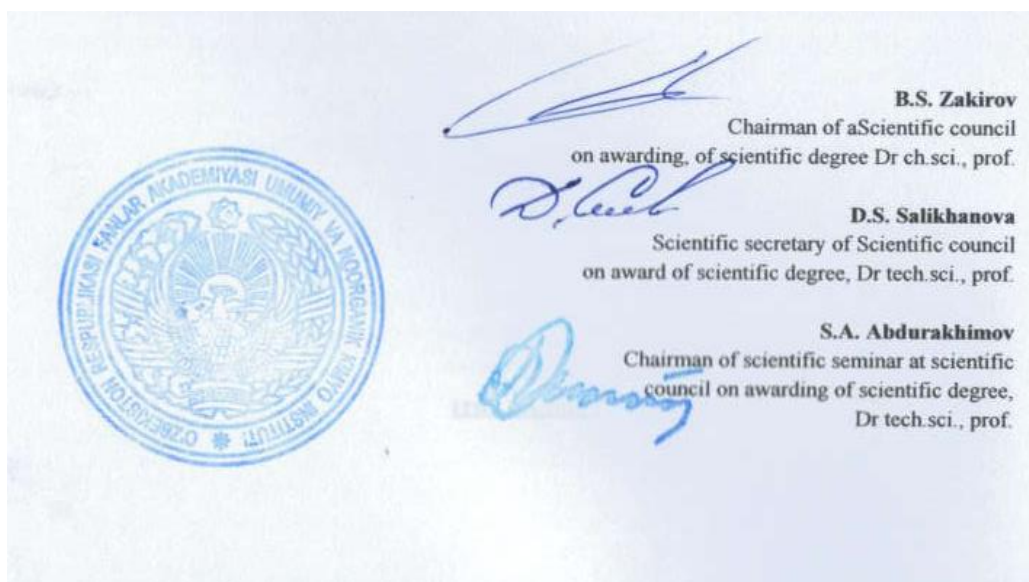
Leading organization:

Tashkent chemical-technological institute

Defense will take place on 22 January 2021 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 1). (Address: 77-a, Mirzo Ulugbek Street, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60).

Abstract of dissertation was mailed by January 8, 2021.
(mailing report № 1, January 8, 2021 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., prof.

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 to determine the main thermodynamic properties, isotherms and the mechanism of adsorption of gas and vapor molecules of various structures in zeolites such as H^+ , K^+ , NH_4^+ -ZSM-5.

The object of the research work is a single unit cell of the adsorbent H^+ , K^+ , NH_4^+ , - ZSM-5 of HZSM-5 zeolites - $H_{3,25}Al_{3,25}Si_{92,75}O_{192}$; KZSM-5 - $K_{3,6}Al_{3,6}Si_{92,4}O_{192}$; NH_4 ZSM-5 - $(NH_4)_{1,35}Al_{1,35}Si_{94,65}O_{192}$, and adsorbates from n-heptane, n-hexane, water, methyl and ethyl alcohols, ammonia, CO_2 , triethylamine, benzene, as well as ortho-, meta-, para-xylene.

The scientific novelty of dissertation research consists in the following:

the main thermodynamic characteristics of the adsorption of n-heptane, n-hexane, water, methyl and ethyl alcohols, ammonia, CO_2 , triethylamine, benzene and ortho-, meta-, paraxylene in zeolite H^+ , K^+ , NH_4^+ -ZSM-5 (ΔH , ΔG and ΔS) and isotherms, and the adsorption isotherm of micropores has been proved on the basis of two- and three-term mathematical equations of theory of volumetric filling of micropores (VOM);

it was proved that during the process of migration of protons from the side channels of the HZSM-5 zeolite into the gaps between the channels was observed and the K^+ , NH_4^+ -ZSM-5 zeolites, migration of K^+ and NH_4^+ cations was not observed;

the formation of the ion-quadrupole complex $(CO_2)_3/K^+$ in the trimeric state close to the saturation of carbon dioxide adsorption in the zeolite KZSM-5 was determined;

it was proved that the complexation of zigzag channels of tetrahedral $\{CH_3O\}_4:H^+$ occurs in a ratio of 1:4 at the intersection of straight lines during the adsorption of methanol on ZSM-5 zeolites, where the methoxy group interacts with K^+ and H^+ cations only in a 1:1 ratio in the straight and zigzag channels in shape "S";

it was proved that as the activity of cations located in the centers of the zeolite increases, the rate of adsorption in them increases. For example, zeolite ZSM-5 with H^+ in the active center averages makes up 17 $H_2O/e.u.$ if necessary – 36 $H_2O/e.u.$, adsorption was found in the zeolite KZSM-5;

it was found that during the adsorption of water, methanol and ethanol on zeolites, the time to establish adsorption equilibrium was slow ($a < 2,4$ mmol /g) and fast ($a > 2,4$ mmol /g);

as a result of the studying the thermodynamic properties of adsorption of triethylamine on the outer surface of the analogue of zeolites ZSM-5, the presence of two different types of adsorption centers on the outer surface of the zeolite was determined.

Implementation of the research results. Based on the implementation of scientific results obtained on the full thermodynamic characteristics of high-precision adsorption (ΔH , ΔG and ΔS) using a high-vacuum adsorption calorimetric device:

the results obtained on the basis of differential heat, isotherm, entropy and thermokinetics of adsorption, obtained on zeolites MFI (ZSM-5) by the adsorption-

calorimetric method FA-F7-012 "Synthesis of new mixed ligand coordination compounds of a number of polyfunctional metals, specificity of their structure, reactivity and Scientific Foundations of Biological Properties" were used to determine the mechanisms of sorption properties in coordination compounds with different structures and active centers (Reference of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan dated October 28, 2020, No. 4/1255-2327). As a result, the nature and energy of bonds in atoms, molecules and ions in zeolites and coordination compounds were determined, which made it possible to determine various physicochemical properties, as well as thermodynamic properties;

developments of analogues of zeolite of the ZSM-5 type have been introduced into the Chinoz NKIZ for the purification of gasoline from impurities aromatic compounds (benzene) and sulfur compounds (Reference of JSC Uzneftegaz No. 03-17-5/158 of December 14, 2020). As a result, it was possible to increase the degree of gasoline purification from impurities aromatic compounds (benzene) and sulfur compounds by 3-10 times, as well as the degree of diesel fuel purification from harmful nitrogen and sulfur compounds by 80% and 93.75%;

analogues of zeolites of the ZSM-5 type was included in the long-term plans of Uzneftmahsulot JSC for 2020-2023 at Chinaz Oil Refinery LLC for the extraction of environmentally hazardous ammonia and benzene from base oils and wastewater (Reference of Uzneftmahsulot JSC No. 29/15-1395 dated July 26, 2019). As a result, the emission of ammonia and benzene decreased until the permissible values of 0,01 mg/l and 0,002 mg/l respectively.

The structure and volume of the thesis. The thesis consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of used literature and annexes. The volume of the thesis is 187 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть, I part)

1. Якубов Й.Ю., Юлдашев Ж.Б. Адсорбция аммиака в цеолите HZSM-5//Композицион материаллар 2020. №3. - С. 198-202. (02.00.00, № 4);

2. Якубов Й.Ю., Рахматкариева Ф.Г., Сайдуллаев Ф.Р. Адсорбция паров воды на цеолите HZSM-5//Композицион материаллар 2019. №4. - С. 76-79. (02.00.00, № 4);

3. Yakubov Yuldosh Yusupboevich Adsorption of Metanol H_{3,25}ZSM-5 in Zeolite//International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology 2019. № 6/11 –P. 11756-11759. (05.00.00, № 8);

4. Якубов Й.Ю. Изотерма, дифференциальные теплоты и энтропия адсорбции метанола на цеолита HZSM-5//Universum Химия и биология 2020. №6(72). - С.74-78. (02.00.00, № 2);

5. Yakubov Yuldosh Yusupboevich, Rakhmatkarieva Firuza Gayratovna, Doliev G'olibjon Alisherovich, Khudaybergenov Mansur Saburovich Laws Of Adsorption Of Benzene, Methyl And Ethyl Alcohols In Pentasyl-Type Zeolites//Solid State Technology Volume: 63 Issue: 6 Publication Year: 2020. PP. 9709-9716 (Scopus).

6. Yuldosh Yakubov Adsorption Ethanol in H_{3,25}ZSM-5 zeolite//Electronic journal of actual problems of modern science, education and training. Khorezm. august, 2020-iv. ISSN 2181-9750. PP. 275-280. (02.00.00, № 15).

7. Yakubov Yuldosh Yusupboevich Adsorption Thermodynamics in Zeolites of ZSM-5 Type//International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 7, Issue 10 , October 2020. PP. 15230-15235. (05.00.00, № 8);

8. Якубов Йулдош Юсупбоевич, Рахматкариева Фируза Гайратовна Дифференциальные теплоты и изотерма адсорбции n-гексана в цеолите HZSM-5//Universum: химия и биология. Выпуск: 11(77) Ноябрь 2020. Часть 2. С.44-47. (02.00.00, № 2);

9. Й.Ю. Якубов, Г. У. Рахматкариев, Ф.Г. Рахматқориева, Э.Б. Абдурахмонов, Г.А. Долиев Адсорбция газов в цеолите HZSM-5//МОНОГРАФИЯ. Издательство «Наврўз», Ташкент. 2018 г. С. 148.

10. Й.Ю. Якубов, Г. У. Рахматкариев, Ф.Г. Рахматкариева, Ж.Б. Юлдашев, Э.А. Абдурахмонов, Г.А. Долиев Изотерма, дифференциальные теплоты, энтропия и время установления адсорбционного равновесия параксилола в цеолите H_{3,25}ZSM-5//Композиционные материалы. 2018. № 3. С. 4-7. (02.00.00, № 4);

11. Rakhmatkarieva Firuza Gayratovna, Abdurakhmonov Eldor Baratovich, Yakubov Yuldosh Yusupboevich 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), pp.3442-

3448.(SCOPUS)

12. Якубов Й.Ю., Рахматкариева Ф.Г Изотерма, дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции бензола в цеолите $K_{3,6}ZSM-5$ // *Universum: химия и биология* Выпуск: 12(78) . Декабрь 2020. Часть 2. С.25-29. (02.00.00, № 2);

13. Якубов Й.Ю. Время установления адсорбционного равновесия диоксида углерода в цеолите $KZSM-5$ // *Universum: химия и биология* Выпуск: 12(78). Декабрь 2020. Часть 2. С.29-33. (02.00.00, № 2);

И бўлим (II часть, II part)

1. Якубов Й.Ю. Адсорбция аммиака в цеолите $H_{3,25}ZSM-5$ //III Международной научно-технической конференции//Иновационные разработки в сфере химии и технологии топлив и мазывающих материалов 19-20 сентябрь. Ташкент – 2019. С. 341-343.

2. Якубов Й.Ю. Изотерма адсорбции аммиака в цеолите $HZSM-5$ //“Актуальные проблемы внедрения инновационной техники и технологий на предприятиях по производству строительных материалов, химической промышленности и в смежных отраслях” (24-25 мая 2019 года) - С.89-91.г. Фергана.

3. Якубов Й.Ю. Теплоты адсорбции аммиака в $H_{3,25}ZSM-5$ //“Актуальные проблемы внедрения инновационной техники и технологий на предприятиях по производству строительных материалов, химической промышленности и в смежных отраслях” (24-25 мая 2019 года) - С.94-95.г. Фергана.

4. Якубов Й.Ю. Юлдашев Ж.Б. Энтропия и термокинетика адсорбции вода на цеолита $HZSM-5$ //“Таълим тизимида инновацион ислохотлар: олимлар ва ёшлар нигоҳида” мавзусидаги Республика илмий-амалий онлайн конференцияси 2020 йил 17 июнь. Тошкент. С.742-744.

5. Й. Ю. Якубов, В. А. Машарипов Адсорбция изотерма паров воды на цеолите $H_{3,25}ZSM-5$ //«Нефт-газ саноатида инновациялар, замонавий энергетика ва унинг муаммолари» халқаро конференция материаллари 26 май 2020 йил. С.139-140.

6. Якубов Й., Салиева М. Адсорбция теплоты паров воды на цеолите $H_{3,25}ZSM-5$ //“Ўзбекистонда илмий-амалий тадқиқотларда талабаларнинг ўрни” мавзусидаги Республика тармоқли илмий масофавий онлайн конференцияси. 2020 йил 20 май. С. 199-200.

7. Якубов Й.Ю. Адсорбция метанола на цеолита $HZSM-5$ //Иновацион техника ва технологияларнинг атроф муҳит муҳофазаси соҳасидаги муаммо ва истиқболлари мавзусидаги халқаро илмий-техник анжумани илмий ишлар тўплами. 17-19 сентябрь, 2020 йил Тошкент. С. 353-355.

8. Якубов Й.Ю. $ZSM-5$ типидagi цеолитларда этанол молекулаларининг адсорбция энергетикаси//Фан ва таълимни ривожлантиришда ёшларнинг ўрни мавзусидаги Республика илмий ва илмий-техник анжумани 30 октябрь 2020

йил. С 166-167.

9. Якубов Йулдош Юсупбоевич ZSM-5 tipidagi seolitlarda adsorbsiya izotermasi//“Илм-фан ва техниканинг ривожланишида инновацион ёндашувлар” мавзусидаги республика илмий-амалий онлайн конференция 20 ноябрь 2020 йил. С.77-80

10. Якубов Йулдош Юсупбоевич ZSM-5 типидagi сеолитларда адсорбция дифференциал иссиқлиги//“Илм-фан ва техниканинг ривожланишида инновацион ёндашувлар” мавзусидаги республика илмий-амалий онлайн конференция 20 ноябрь 2020 йил. С.81-83

11. Й.Ю. Якубов, О.К. Эргашев Энергетика адсорбция пара-ксилола в $H_{3,25}ZSM-5$ //“Инновацион ривожланиш даврида интенсив ёндашув истиқболлари” мавзусидаги халқаро конференция материаллар тўплами. Наманган шаҳар 2018 йил 10-11 июль. С.159-160.

12. Абдулхаев Т.Д., Якубов Ю.Й. NH_4ZSM-5 Цеолитига бензол адсорбцияси иссиқлиги//“Актуальные проблемы внедрения инновационной техники и технологий на предприятиях по производству строительных материалов, химической промышленности и в смежных отраслях” (24-25 мая 2019 года) - С.88-89.г. Фергана.

13. Якубов Йулдош Юсупбоевич Адсорбция пара – ксилола в цеолите KZSM-5//Fundamental and applied approaches to solving scientific problems. Сборник научных статей по материалам IV - Международной научно-практической конференции. 01 декабря 2020г. Уфа, 2020. -С.13-19.

14. Якубов Йулдош Юсупбоевич. Изотерма, дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции n-гексана в HZSM5 и KZSM-5//Инновационное развитие: потенциал науки и современного образования сборник статей VIII Международной научно-практической конференции, Состоявшейся 23 декабря 2020 г. г.Пенза. МЦНС «Наука и просвещение».С.30-32

Автореферат «Ўзбекистон кимё» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 3. Адади 100. Буюртма № 180.

Гувоҳнома № 10-3719
“Тошкент кимё технология институти” босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.