

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ЖУМАБОЕВА ЗЕБО ЗИЁДУЛЛАЕВНА

**Li_{4,36}ZSM-5 ВА Na_{4,36}ZSM-5 ЦЕОЛИТЛАРИДА АММИАК, УГЛЕРОД
(IV) ОКСИДИ ВА Н-ГЕПТАН АДСОРБЦИЯ ИССИҚЛИГИ ВА
ИЗОТЕРМАСИ**

02.00.11. – Коллоид ва мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент–2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)

Contents of the abstract of dissertation doctor of philosophy (PhD)

Жумабоева Зебо Зиёдуллаевна

Li_{4,36}ZSM-5 ва Na_{4,36}ZSM-5 цеолитларида аммиак, углерод (IV) оксиди ва н-гептан адсорбция иссиқлиги ва изотермаси..... 3

Жумабоева Зебо Зиёдуллаевна

Изотермы и теплоты адсорбции аммиака, диоксид углерода и н-гептана в цеолитах Li_{4,36}ZSM-5 и Na_{4,36}ZSM-5..... 21

Jumaboyeva Zebo Ziyodullayevna

Isotherms and heats of vapor adsorption of ammonia, carbon dioxide and n-heptane in zeolites Li_{4,36}ZSM-5 and Na_{4,36}ZSM-5..... 39

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 43

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

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ЖУМАБОЕВА ЗЕБО ЗИЁДУЛЛАЕВНА

**Li_{4,36}ZSM-5 ВА Na_{4,36}ZSM-5 ЦЕОЛИТЛАРИДА АММИАК, УГЛЕРОД
(IV) ОКСИДИ ВА Н-ГЕПТАН АДСОРБЦИЯ ИССИҚЛИГИ ВА
ИЗОТЕРМАСИ**

02.00.11. – Коллоид ва мембрана кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент–2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.1.PhD/К372 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.ionx.uz va «ZiyoNet» ахборот таълим тармоғига (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Якубов Йўлдош Юсупбоевич

Кимё фанлари доктори, катта илмий ходим

Расмий оппонентлар:

Ахмедов Улуғ Каримович

Кимё фанлари доктори, профессор

Бахронов Хаёт Нуорович

Кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Наманган муҳандислик-технология институти

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc 02/30.12.2019.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашининг 2022 йил « 6 » январ 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: ionxanguz@nuu.uz).

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

Диссертация автореферати 2021 йил « 24 » декабр куни тарқатилди.
(2021 йил 24 декабрдаги № 23 рақамли реестр баённомаси)



Б.С.Закиров

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

Д.С.Салиханова

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

И.Д.Эшметов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси ўринбосари, т.ф.д., проф.

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда экологик вазиятни ёмонлашуви турли хил ишлаб чиқариш корхоналарнинг кўпайиши ва уларнинг ишлаб чиқариш ҳажмининг ошиши билан изоҳланмоқда. Бунда асосий омиллардан ишлаб чиқариш корхоналари чиқиндилари, атмосферага чиқаётган заҳарли газлар ва оқава сувларни мисол қилиш мумкин. Олимлар олдида эса уларни утилизация қилиш ҳамда регенерация қилиш каби долзарб масалалар турибти. Шундай муаммоларни ечимларидан бири бу адсорбцион тозалаш усуллари дир. Бунда асосан турли хил табиий ва синтетик адсорбентлардан кенг фойдаланилади. Адсорбентларни қўллаш жараёнида уларнинг асосан физик-кимёвий ва энергетик хусусиятлари жуда муҳим ҳисобланади. Дисперс системаларнинг фаол марказларининг миқдори, кучи ва табиатини ўрганиш коллоид кимёнинг вазифаларидан бири бўлиб, адсорбция ва катализнинг кўплаб назарий масалаларини ечишда катта аҳамиятга эга.

Дунёда бугунги кунга келиб табиий газ, нефт ва нефт маҳсулотларини кўшимчалардан тозалашда, ҳамда қуриштишда ишлатиладиган цеолитлар бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, цеолит синтези учун мос келувчи хомашёни танлаш; олинган цеолитларни физик-кимёвий, энергетик хусусиятларини назарий ва амалий жиҳатларини ўрганиш; адсорбцион микрокалориметр қурилмаси орқали олинган адсорбентларнинг сорбцион жараёнларини тўлиқ энергия механизмини аниқлашга алоҳида эътибор берилмоқда. Юқори кремнейли синтетик цеолитлар бугунги кунга келиб, нефт ва газни қайта ишлаш саноатида турли жараёнлар учун юқори самарали катализатор ҳамда адсорбентлар сифатида қўлланилиб келинмоқда.

Республикамызда маҳаллий ресурслардан фойдаланиб, кимё саноатини ривожлантиришда табиий газ, нефт маҳсулотларини экология ва атроф-муҳит учун ҳафвли бўлган кўшимчалардан тозалашда ҳамда қуриштишда ишлатиладиган цеолитларни олиш бўйича илмий тадқиқот ишлари амалга оширилмоқда. 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 га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан табиий газ, нефт ва нефт маҳсулотларини кўшимчалардан тозалашда ва қуриштишда қўлланиладиган юқори самарали цеолитларни синтез қилиш, шунингдек арзон ҳамда фаол моддалар асосида сифатли 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 самарадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2017 йил 7

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

февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармонлари ва 2019 йил 3 апрелдаги 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 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.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда цеолитлар бўйича олиб борилаётган аксарият тадқиқот ишлари асосан, цеолит структураси ва уларнинг фаол марказларидаги катионларнинг жойлашиш ҳолати кўпроқ ёритилган. Бироқ цеолитда борадиган адсорбция жараёнлари механизми, тўлиқ термодинамик хусусиятлари чуқур ўрганилмаган.

Хорижий олимлардан М.М.Дубинин (1960-1980 й.) биринчилардан бўлиб, калориметр усулда синтетик цеолитларнинг изотермаларини аниқлаган. J.C.Moise, J.P.Bellat, J.A.Dynne, M.Rao, A.Methivierлар адсорбцион калориметр усулида адсорбция иссиқлиги ва изотермасини тадқиқ этишган, V.Rac, V.Rakic, S.Gajinovлар алканларнинг ZSM-5 цеолитлари билан хона ҳароратида адсорбциясини ўрганганлар. Xomeritakis, G.Tsapatsisлар калориметр усулларида HZSM-5 цеолитида ксилоллар адсорбциясини ўрганганлар. Bas Delphine, Goursot Annick, Weber Jacques, Wesolowski Tomaszлар ZSM-5 цеолитида CO₂ адсорбцияланиш механизмини аниқлаган. Польшалик олим Wacław Makowski 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 ва бошқалар турли хил кўмир, синтетик, ҳамда табиий минерал сорбентлар намуналарида ҳар хил молекулаларнинг 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.Курбонов, О.К.Эргашев, Ф.Г.Рахматқариева, Д.Ж.Жумаева, Э.Б.Абдурахмонов, Й.Ю.Якубов, Ғ.А.Долиев, Т.Д.Абдулхаев, М.Х.Коххаров ҳамда бошқалар томонидан табиий адсорбентлар ва турли русумлардаги синтетик цеолитларда калориметрик усул билан ютилишнинг дифференциал иссиқлиги, изотермаси, термокинетикаси ва энтропиясини ўрганишган. Адабиётлардаги маълумотлар таҳлили шуни кўрсатадики, натрий ҳамда литий катионли ZSM-5 типидagi цеолитларда квадрупол, нормал занжирли алканлар,

кутбли ва кутбсиз тузилишли молекулаларнинг адсорбция жараёнлари механизми, термодинамик хусусиятлари чуқур ўрганилмаган ва улар ҳақида маълумотлар деярли учрамайди.

Диссертация тадқиқотининг бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ ФА-Ф-7-010 рақамли “Наноструктурали фожазит типигади цеолитлар панжараси юзасида ион-молекуляр кластерларни энергетикаси, тузилиши ва жойлашиши” (2017-2020 й.й.), ҳамда ФА-Ф7-012 рақамли “Полифункционал таъсирли қатор 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 $\text{Li}^{+}_{4,36}$ ZSM-5 ва $\text{Na}^{+}_{4,36}$ ZSM-5 цеолитларида газ ва буғлар адсорбциянинг изотермаси, асосий термодинамик хусусиятлари ва механизмини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

адсорбцион – калориметрик усул ёрдамида $\text{Na}_{4,36}$ ZSM-5 ва $\text{Li}_{4,36}$ ZSM-5 цеолитларида аммиак, CO_2 ва н-гептан адсорбциясининг асосий термодинамик хусусиятларини ўрганиш;

аммиак, CO_2 ва н-гептанлардан молекуляр зонд сифатида фойдаланган ҳолда $\text{Na}_{4,36}$ ZSM-5 ва $\text{Li}_{4,36}$ ZSM-5 цеолитларининг кристалл кимёсини ўрганиш;

юқоридаги молекулаларнинг адсорбция механизмини, ҳосил бўлган ион/молекуляр комплексларининг конформациясини ва адсорбция термокинетикасини тадқиқ этиш;

адсорбция изотермаларини тадқиқ қилиш, шунингдек уларни микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси (МХТН) тенгламалари орқали тавсифлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида адсорбент $\text{Na}_{4,36}$ ZSM-5 ва $\text{Li}_{4,36}$ ZSM-5 цеолитлари танлаб олинган. Цеолитларнинг элементар ячейкаси таркиби $\text{NaZSM-5} - \text{Na}_{4,36}\text{Al}_{4,36}\text{Si}_{91,64}\text{O}_{192}$; $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5} - \text{H}_{1,46}\text{Li}_{2,9}\text{Al}_{4,36}\text{Si}_{91,64}\text{O}_{192}$ ва адсорбатлардан аммиак, CO_2 ва н-гептанлардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг предмети физик-кимёвий хоссалар, адсорбция, хемосорбция, системаларнинг матричасидаги 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:

$\text{Na}_{4,36}$ ZSM-5 ва $\text{Li}_{4,36}$ ZSM-5 цеолитларида аммиак, CO_2 ва н-гептан адсорбцияланишининг асосий термодинамик тавсифлари (ΔH , ΔG ва ΔS) олинган;

Na_{4,36}ZSM-5 ва Li_{4,36}ZSM-5 цеолитларининг барча тўйиниш соҳаларида аммиак, CO₂ ва н-гептан адсорбцияланишининг молекуляр механизми аниқланган;

Li_{4,36}ZSM-5 цеолитида аммиак аввал H⁺ протонларига, кейин Li⁺ катионлари билан монокомплекс ҳосил қилиб адсорбцияланиши, бунда протон ва катионларга 6 молекула аммиак адсорбцияланиши, цеолит каналларида аммиакнинг ҳаракатчанлиги тормозланган ҳолатда бўлиши исботланган;

Li_{4,36}ZSM-5 цеолитларида H⁺ катионига 5 та CO₂ молекуласи кетма-кет адсорбцияланиб, 5CO₂/H⁺ комплексини ҳосил қилади, литий катионларининг ўлчами кичик бўлганлиги учун ён каналчаларда жойлашади, шунинг учун ҳам улар карбонат ангидрид билан тўлиқ боғланмаган ҳолатда бўлади, Na_{4,36}ZSM-5 цеолитида эса адсорбция 2 та энергетик марказларида фаркланиб, димер ва тример комплекслар ҳосил бўлиши билан бориши исботланган;

Li_{4,36}ZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбцияси тажриба натижасида аниқланган сорбцион ҳажм (0,21 см³/г) назарий ҳисобланган ҳажмига нисбатан 10% га юқори бўлиб, бу эса цеолитда оз миқдорда мезоғоваклар борлигини кўрсатади. Li_{4,36}ZSM-5 н-гептан адсорбцияси учун умумий адсорбция энергиясига нисбатан индукция ҳиссаси 16 кЖ/мол га, Na_{4,36}ZSM-5 цеолити учун эса 15,5 кЖ/мол га тенглиги исботланган;

цеолитларнинг заряд зичлиги адсорбция механизмига, адсорбция иссиқлигига ва адсорбцияланган молекулалар миқдорига сезиларли таъсир қилиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

ZSM-5 цеолитида н-гептан, аммиак ва CO₂ молекулалар адсорбциясининг термодинамик ва иссиқлик эффекти жараёнлари бир қанча назарий ҳамда амалий тадқиқотлар натижалари асосида маҳаллий хом-ашёлардан фойдаланган ҳолда янги авлод цеолитларини синтез қилиш имконияти яратилган.

“Шўртан газ кимё мажмуаси” МЧЖ да табиий газ таркибидаги экология учун ҳафвли бўлган қўшимчалардан, яъни карбонат ангидрид, аммиак ва водород сульфиддан тозалаш, шунингдек табиий газ таркибидаги зарарли азот бирикмалари ва олтингугуртли моддаларни адсорбция қилиб ажратиб олиш имкониятлари яратилган;

“Шўртан газ кимё мажмуаси” МЧЖ да табиий газ таркибидаги сувдан тозалашда, шунингдек турли хил буғлардан цеолит колоннасида табиий газни қуриштишда қўшимча моддаларни самарали тозалаш имконияти яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Фойдаланилган кимёвий (элемент, гравиметрик) ва физик-кимёвий (дифференциал термокинетик таҳлил, калориметрик) таҳлил натижалари, тажриба-лаборатория қурилмаларида синовдан ўтганлиги билан тасдиқланади. Олинган маълумотларни қайта ишлаш Стюдент критерияси ёрдамида ўртача қийматнинг ишончлилиги интервали орқали қийматларни ҳисоблаган ҳолда статик таҳлил қилинди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти олинган адсорбцион-калориметрик тадқиқот натижалари физик адсорбциянинг назарий ривожланишида ҳамда, сорбцион қурилмалар яратишда жараёнларни амалий ҳисоблашларида қўлланилади ҳамда олинган маълумотлар маҳаллий минерал хом ашёдан молекуляр ғалвирларни синтез қилишда илмий асос бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти адсорбцияланишнинг бошланғичдан то тўйиниш буғ босимигача бўлган тўлиқ механизми ва молекулаларнинг фаол марказлар билан намоён қилган ион-молекуляр комплексларининг ўрганилиши янги сорбентларни синтез қилиш ва уларни қўлланиши учун муайян мақсадда хизмат қилади, бундан ташқари ОТМларнинг магистр талабаларига физик ва коллоид кимё фанидан ўтиладиган махсус курсларида қўллашга хизмат қилади.

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 усул ёрдамида олинган адсорбциянинг дифференциал иссиқлиги, изотермаси, энтропияси ва термокинетикалари асосидаги 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 тузилиши ҳар хил бўлган координацион бирикмаларда сорбцияланиш хоссасининг механизмларини аниқлашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академиясининг 2021 йил 16 февралдаги № 4/1255-468-сонли маълумотномаси). Натижада, сорбентлик хусусиятига эга бўлган координацион бирикмаларнинг таркибидаги функционал гуруҳлари, боғлар табиати ҳамда энергиялари аниқланиб, адсорбцион хоссалари шунингдек термодинамик хусусиятларини аниқлаш имконини берган;

ZSM-5 русумидаги цеолитлар аналоглари “Шўртангаз кимё мажмуаси” МЧЖ да табиий газни таркибидаги атроф-муҳит учун хафвли бўлган қўшимчалар карбонат ангидрид, олтингугуртли бирикмалар ҳамда аммиак каби зарарли моддалардан тозалаш ишланмалари “Ўзбекнефтгаз” АЖни 2022-2025 йиллардаги амалиётга жорий этиладиган истиқболли режаларига киритилган. («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2021 йил 13 декабрдаги 03-17-5/195-сон маълумотномаси). Натижада тадқиқ қилинган цеолитларда табиий газ таркибидаги қўшимчалар карбонат ангидрид ва олтингугуртли бирикмалардан тозалаш даражасини 3-9 баробарга ошириш имконини, шунингдек табиий газ таркибидаги зарарли аммиакдан тозаланиш даражасини 81 % ошириш имконини берган;

ZSM-5 типидagi цеолитлар аналоглари ёрдамида “Шўртангаз кимё мажмуаси” МЧЖ бошқармасида цеолит колонналарида сув буғларидан қуриштириш усуллари “Ўзбекнефтгаз” АЖни 2022-2025 йиллардаги истиқболли

режаларига киритилган. (“Ўзбекнефтгаз” АЖнинг 2021 йил 13 декабрдаги 03-17-5/195-сон маълумотномаси). Натижада табиий газни сув буғларидан ажратиб олишни руҳсат этилган кўрсаткич қийматларидан камайтириш, яъни 1,1 ppm га тушириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари, жумладан, 2 та халқаро ва 7 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 18 та илмий иш нашр этилган, шундан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссиясининг илмий ишлар учун натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 9 та мақола, жумладан, 1 таси хорижий журналларда ва 8 таси республика журналларида нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 97 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 цеолитларини тадқиқ этишнинг мақсад ва вазифалари (адабиётлар шарҳи)”** деб номланган биринчи бобида, ZSM-5 цеолитларини батафсил тузилиши яъни уларни каркаси ва фаол марказларидаги атомлар 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 ғовақдор 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 “**Юқори вакуумли адсорбцион – калориметрик курилманинг тавсифи**” деб номланган иккинчи бобида, калориметрик усул ҳақида, шунингдек, юқори вакуумли адсорбцион микрокалориметрик курилманинг таҳлил хусусиятлари ва абзаллиги хусусиятлари шунингдек олинган тажриба натижаларини формулалар орқали ҳисоблашлар ҳақида батафсил ёритилган. Бундан ташқари тадқиқот объектлари ҳақида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг “**Li_{4,36}ZSM-5 цеолитида аммиак, карбонат ангидрид ва н-гептанларнинг адсорбцияси**” деб номланган учинчи бобларида, адсорбцияни асосий термодинамик таҳлили баён этилган.

Li_{4,36}ZSM-5 цеолитда аммиакнинг адсорбцияланиши. LiZSM-5 цеолитида аммиак адсорбциясининг дифференциал иссиқлигининг (Q_d) эгри чизиғи поғонали кўринишга эга (1а.расм). Адсорбция дифференциал иссиқлиги 110 кЖ/моль дан 25,84 кЖ/моль гача поғонали равишда ўзгариб боради. Ҳар бир поғона протон ва Li катионлари аммиак молекулалари билан ўзаро таъсирини ифодалайди. Кўрилаётган цеолит таркиби текширилганда H^+ протонлар концентрацияси 0,23 ммоль/г га, Li катионлари эса 0,47 ммоль/г га тенг эканлиги аниқланди. Жами бўлиб 4,42 ммоль/г модда адсорбцияланган. Ҳар бир ионга ўртача 6 аммиак (NH_3) молекуласи тўғри келади. Демак, биринчи юқориэнергетик поғона 110 кЖ/моль дан 86,7 кЖ/моль гача оралиғида 0,69 ммоль/г модда адсорбиланиб, H^+ протонлар ва Li катионлари 1:1 нисбатда бўлишини кўрсатади. Иккинчи поғона 86,7 кЖ/моль дан 59,9 кЖ/моль гача бўлиб, жами 0,47 ммоль/г модда фақат Li катионларига адсорбцияланиши кўриниб турибди. Таҳлил натижаларига кўра, тўйиниш пайтида H^+ протонлар ва Li катионларига 6 аммиак молекуласи адсорбцияланади.

LiZSM-5 цеолитида аммиак адсорбцияси учун (3.6) тенгламада қуйидаги катталиклар, биринчи аъзо учун $a_{01} = 2,06$ ммоль/г, $E_{01} = 30,73$ кЖ/моль ва $n_1 = 6$; иккинчи аъзо учун $a_{02} = 0,713$ ммоль/г, $E_{02} = 20,58$ кЖ/моль ва $n_2 = 6$; учинчи аъзо учун $a_{03} = 2,08$ ммоль/г, $E_{03} = 11,1$ кЖ/моль ва $n_3 = 3$.

1б-расмдан кўриниб турибдики, LiZSM-5 цеолитида аммиак адсорбцияси изотермаси графиги эксперимент натижалари билан мос келади. Адсорбция изотермаси нисбий $P/P^0 = 0,04$ (ёки 343,7 мм.сим.уст) босимда 4,24 ммоль/г гача етади.

Поғонали характердаги иссиқлик ва энтропия полиэкстремал шаклга эга бўлиб, бунда ҳар бир поғона ўзига хос қисман адсорбциянинг энтропиясига тўғри келади (1в-расм).

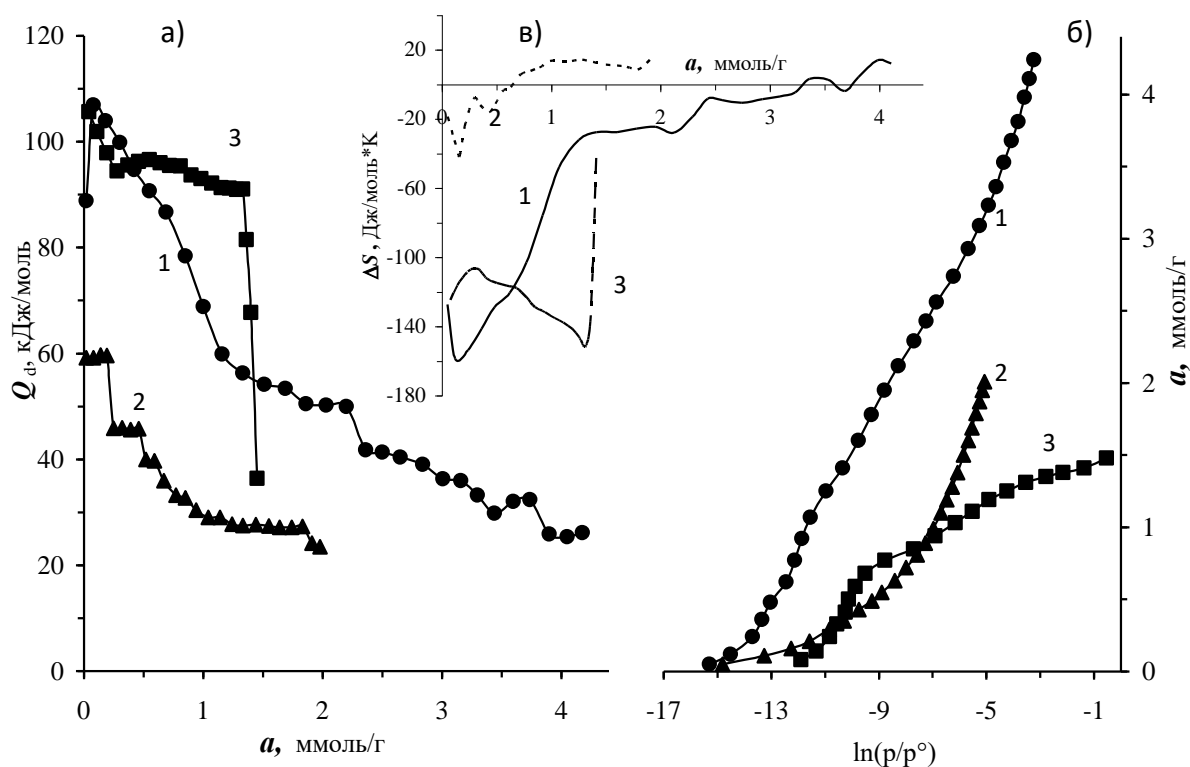
Аммиак адсорбциясининг энтропияси (S_d) Гиббс-Гельмгольц тенгламаси орқали адсорбция изотермаси ва дифференциал иссиқлигидан келиб чиқиб ҳисобланди.

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

Бу ерда λ – иссиқлик конденсацияси, ΔH va ΔG адсорбция жараёнидаги энтальпия ва эркин энергиянинг стандарт ҳолатдан адсорбцияланган ҳолатга ўзгариши.

Адсорбция энтропияси эгри чизиги суяқ аммиак энтропияси даражасидан пастда жойлашган бўлиб, тўйиниб бориши билан тўлқинсимон равишда ўсиб боради. Дастлабки соҳада энтропия ~ -160 Ж/моль*К қийматга эришганда, кичик тўйинишда аммиак молекулалари кучли жойлашганлигини кўрсатади. Бу эса қаттиқ ҳолат энтропиясига яқин. Адсорбциянинг ўртача интеграл энтропияси $-39,16$ Ж/моль*К га тенг, суяқ ҳолат энтропиясидан сезиларли даражада пастда бўлиб, цеолит каналларида аммиак молекулалари ҳаракатчанлиги кучли тормозланганлигини билдиради.

Адсорбцион мувозанатни $a \sim 1,75$ ммоль/г гача ўрнатиш вақти нисбатан жуда секинлашади ва 15 соатга етади. Кейин эса тўйиниш даражаси ортиши билан жараён тезлашади ва мувозанат бунданда жуда тез – бир соатдан камроқ



1–расм. 303К ҳароратда $Li_{4,36}ZSM-5$ цеолитида аммиак (1), углерод (IV) оксиди (2) ва н-гептан (3) адсорбциясининг дифференциал иссиқлиги (А), изотермаси (Б) ва энтропияси (В).

вақт ичида ўрнатилади. Жараённинг тезлашиши босимнинг сезиларли ортиши ва катион-адсорбат боғнинг кучсизланиши билан боғлиқдир.

$Li_{4,36}ZSM-5$ цеолитида CO_2 нинг адсорбцияланиши 303К ҳароратдаги дифференциал иссиқлиги (Q_d) 1а-расмда кўрсатилган. $Li_{4,36}ZSM-5$ цеолитида CO_2 адсорбциясининг дифференциал иссиқлиги поғонали эгри чизигига кўра адсорбция миқдори 0,25 ммоль/г га тенг бўлган бешта бир хил секцияга бўлиш мумкин. Биринчи секцияда ~ 60 кЖ/мол даражасида, $a = 0,25$ ммоль/г гача

давом этади, иккинчи секцияда ~ 46 кЖ/мол даражасида $a = 0,52$ ммол/г гача, учинчисида – $0,52$ ммол/г дан $0,77$ ммол/г гача ~ 36 кЖ/мол ўртача адсорбция иссиқлиги билан, тўртинчисида $0,77$ ммол/г дан $1,04$ ммол/г гача $\sim 30,4$ кЖ/мол иссиқлик билан ва бешинчисида $27,8-27,1$ кЖ/мол оралиғида конденсация иссиқлигига яқин иссиқликда адсорбция миқдори $1,83$ ммол/г гача боради. Кимёвий таҳлил натижаларига кўра, цеолит $1,5 \text{ H}^+$ ва $2,9 \text{ Li}^+$ дан ташкил топган. Секциялар давомийлиги H^+ протонлар сони билан яхши корреляцияланган. Бундан келиб чиқиб айтиш мумкинки, 5CO_2 молекулалари H^+ протонларга кетма кет адсорбцияланади. $5\text{CO}_2/\text{H}^+$ комплексининг ҳосил бўлиш вақтида адсорбцион мувозанатнинг ўрнатилиш вақти жуда секин кечади. Қолган CO_2 молекулалари конденсацияланиш иссиқлигига яқин иссиқликда Li катионлари билан таъсирлашади. Li^+ катионлари ўлчами жуда кичик бўлганлиги сабабли ён каналчаларда жойлашади ва шунинг учун CO_2 молекулалари билан тўлақонли боғ ҳосил қила олмайди.

$\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида CO_2 адсорбцияси изотермаси ярим логарифмик координаталарда келтирилган (1-расм). Кичик тўйинишларда мувозанат босимлари $P/P^\circ = 3,7 \cdot 10^{-6}$ га етади. $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида CO_2 адсорбцияси изотермаси адсорбцион таъсирлашуви $P = 340$ мм.сим.уст. ($P/P^\circ = 0,006$) гача бўлган босимда акс этади.

$\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида CO_2 адсорбцияси изотермаси МХТН нинг икки ҳадли тенгламаси билан тўлиқ тавсифланади:

$$a = 2,165 \exp[-(A/19,13)^2] + 1,153 \exp[-(A/13,97)^5]$$

бу ерда a – адсорбция миқдори, ммол/г. да, $A = RT \ln P^\circ/P$ – адсорбциянинг кЖ/мол лардаги иши. 1-расмдан кўриниб турибдики, назарий ҳисоблаш натижалари билан эксперимент натижалари мос келади.

1в-расмда $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида CO_2 адсорбциясининг моляр дифференциал энтропияси кўрсатилган бўлиб, бу суюқ углерод IV оксиди деярли 635 мкмол/г энтропиясидан сезиларли даражада пастда. Бу эса биринчи CO_2 молекулаларининг протонлар билан ўзаро кучли таъсирлашуви билан боғлиқдир. Бошланғич қисмда энтропия -42 Ж/моль*К га етади. Агарда CO_2 нинг қаттиқ ҳолат энтропиясини $-82,9$ Ж/моль*К эканлигини ҳисобга олсак, унинг адсорбция пайтидаги протонлар силжиши суюқ ва қаттиқ углерод IV оксиди ўртасида оралик жойлашувига тўғри келади.

CO_2/H^+ - $5:1$ нисбатдаги молекула/катион комплексининг тўла шаклланишигача бўлган адсорбцион мувозанат вақти ортиб боради, кейин $\sim 1,08$ соатдан 30 минутгача кескин тушиб кетади. Бу углерод IV оксидининг H^+ катионлари билан стехиометрик таъсирлашиб $5\text{CO}_2/\text{H}^+$ комплексини ҳосил қилиш билан изоҳланади. Сўнг эса адсорбция жараёни барқарорлашади ва мувозанат 30 минутда ўрнатади.

LiZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбцияланиши. Адсорбция дифференциал иссиқлиги кичик тўйинишда ($0,25$ ммоль/г. гача) чизикли равишда 105 кЖ/моль гача камаяди (1а-расм). Кичик тўйинишларда иссиқликнинг ошиб кетишининг сабаби н-гептаннинг протонлар билан ўзаро таъсирлашувида индукцион эффектнинг пайдо бўлиши ҳисобигадир. Индукцион ташкил этувчининг умумий энергиядаги улуши 16 кЖ/мол га тенг.

Дастлаб юқори тўйинишда (0,25 ммол/г дан кўп) адсорбция миқдори 0,55 ммол/г да иссиқлик сезилмас даражада 96,6 кЖ/мол гача ортади, кейин эса адсорбция миқдори 0,81 ммол/г бўлганда иссиқлик 95,4 кЖ/мол гача камайиши кузатилади. Кейинчалик LiZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбциясининг дифференциал иссиқлиги эгри чизиғи адсорбция миқдори 1,15 ммол/г да 91,3 кЖ/мол гача камаяди. Сўнгра адсорбция иссиқлиги 91 кЖ/мол га етганда эгри чизиқ бир текисда кетади ва адсорбция миқдори 1,4 ммол/г га етганда кескин камайиб конденсация иссиқлигига гача тушади.

LiZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбцияси изотермаси 303 К да ўрганилган. Кичик тўйинишлардаги мувозанат босими нисбий $P/P^0=5 \cdot 10^{-5}$ босимга етади, бу н-гептан молекулаларининг цеолит каналларида жойлашганлигини билдиради. Адсорбция изотермаси нисбий босим $P/P^0=0,58$ (ёки 44,46 мм.см.уст.гача 1б-расм) да адсорбция миқдори 1,48 ммол/г гача етади. Адсорбция изотермаси адсорбциянинг дифференциал иссиқлигига тўлиқ мос келади.

Шунингдек, адсорбция изотермасида турли хил қияликдаги бешта эгри чизиқ кузатилади. Изотерма эгри чизиқларининг ва адсорбция дифференциал иссиқлигининг мураккаб табиати адсорбат билан адсорбент, шунингдек, адсорбат билан адсорбат орасидаги адсорбцион ўзаро таъсирнинг нозик тафсилотларини акс эттиради. Агар цеолитдаги н-гептан зичлигини тажрибада 303К температурада суюқ ҳолатдаги зичлигига тенг деб олсак, ҳамда тўйинишда н-гептан молекулалари эгаллаган хажмни ҳисобласак, LiZSM-5 цеолитида н-гептан сорбцион хажмининг 0,21 см³/г ни эгаллайди.

Li_{4,36}ZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбцияси изотермаси МХТН нинг уч ҳадли тенгламаси билан ифодаланади.

$$a = 0,851 \cdot e^{-\left(\frac{A}{26,97}\right)^{12}} + 0,464 \cdot e^{-\left(\frac{A}{15,82}\right)^5} + 0,464 \cdot e^{-\left(\frac{A}{5,73}\right)^2}$$

Бу ерда a - адсорбция ммол/г ларда, $A = R \cdot T \cdot \ln(P^0/P) - 1$ моль газни сирт юзадан (босим P^0) мувозанат газ фазасига (босим P) ўтказиш иши.

1б-расмда Li_{4,36}ZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбцияси дифференциал энтропиясининг ўзгариши адсорбция қийматида боғлиқлиги кўрсатилган. Н-гептан суюқ ҳолатдаги энтропияси нолга тенг деб олинган. Li_{4,36}ZSM-5 цеолитида н-гептан энтропияси ΔS_d эгри чизиғи бутун манфий соҳада жойлашган бўлиб, бу адсорбцияланган молекулаларнинг цеолит каналларида зич жойлашганлигини билдиради.

Адсорбция энтропияси ΔS_d адсорбция миқдори 1,3 ммол/г га етганда -152 Ж/К*мол гача камаяди, бу тўйинишда н-гептан молекулалари ҳаракатчанлиги тормозланган ҳолатда эканлигидан далолат беради. Адсорбциянинг ўртача интеграл энтропияси -123 Ж/К*мол га тенг бўлиб, суюқ ҳолат энтропиясидан анча пастда ва қаттиқ ҳолат энтропиясига жуда яқин. Бу эса цеолит каналларидаги углеводород молекулалари қаттиқ ҳолатда эканлиги билдиради.

Li_{4,36}ZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбцион мувозанатининг ўрнатилиш вақти ҳам иссиқликларга мос равишда тўйиниш билан тўлқинсимон тарзда ўзгариб боради, бу адсорбция вақтини ўзига хослигини акс эттиради. Жараён

охирида деярли тўлган цеолит каналлари кесишиш жойларида н-гептан йирик молекулалари харакатининг силжиши қийинлик билан боради.

Диссертациянинг “**Na_{4,36}ZSM-5** цеолитида аммиак, карбонат ангидрид ва н-гептанларнинг адсорбцияси” деб номланган тўртинчи бобларида, адсорбцияни асосий термодинамик таҳлили баён этилган.

Na_{4,36}ZSM-5 цеолитида аммиакнинг адсорбцияланиши. Na_{4,36}ZSM-5 цеолитидаги аммиак адсорбцияси дифференциал иссиқлиги 2а-расмда кўрсатилган. Адсорбциянинг бошланғич дифференциал иссиқлиги 0,37 ммол/г адсорбция пайтида 110 кЖ/мол дан 85 ммол/г гача чизиқли камаяди, сўнгра $a = 0.75$ ммол/г гача, тўйинишда аммиак 84 кЖ/мол да кам ўзгарувчан иссиқлик билан адсорбцияланади.

Адсорбциянинг 0,75 дан 1,67 ммол/г гача бориши бу иссиқликнинг 50 кЖ/мол гача кескин тушиши билан боради. Ушбу соҳада 0,75 - 1,1 ммол/г адсорбция оралиғида иссиқликнинг ~84 дан 63 кЖ/мол гача ва 1,1 – 1,67 ммол/г адсорбция оралиғида иссиқликнинг 63 дан 50 кЖ/мол гача ўзгаришига қараб иккита қисмга ажратиш мумкин. Кейин эса иссиқликнинг поғонали равишда камайиши давом этади ва графикда биз яна 2 та эгри поғонани: ~50 кЖ/мол (1,67 дан 2,25 ммол/г гача) ва ~40 кЖ/мол (2,25 дан 3 ммол/г гача) кўришимиз мумкин.

Дастлабки учта поғона аммиак адсорбциясида Na⁺ катионларининг турли хил кристаллографик вазиятда жойлашганлигини кўрсатади. Бу катионлар шартли равишда Na⁺I ва Na⁺ II деб номланади. Аммиак Na⁺I да 2:1 нисбатда, Na⁺II эса – 1:1 нисбатларда адсорбцияланади. Кейин бу нисбатлар сақланиб қолади ва тўйиниш пайтида Na⁺I да 6 NH₃, Na⁺II эса - 3 NH₃ адсорбцияланади. Илгари заряд зичлиги -2,9 Na/эя нисбатан кам бўлган NaZSM-5 цеолитидаги аммиак адсорбцияси ўрганилган.

Na_{4,36}ZSM-5 цеолитидаги аммиак адсорбция изотермаси 2б-расмда ярим логарифмик координаталарда тасвирланган. Изотерма нисбий босимда P/P^o= 0.41 (ёки P = 356,72 мм.сим.уст.) $a = 3,4$ ммол/г гача етказилган. Na_{4,36}ZSM-5 цеолитида адсорбция мувозанатини тасвирлаш учун микроғовакли адсорбентларга тегишли маълум ва машхур бўлган адсорбция модели МХТН дан фойдаланилди. Аммиак - Na_{4,36}ZSM-5 тизим параметрлари тенгламаси учун биринчи аъзолик $a_{01} = 1,54$ ммол/г, $E_1 = 29,8$ кЖ/мол ва $n_1 = 8$; иккинчи аъзолик учун $a_{02} = 0,91$ ммол/г, $E_2 = 18,33$ кЖ/мол ва $n_2 = 6$; учинчи аъзолик учун $a_{03} = 1,54$ ммол/г, $E_3 = 9,81$ кЖ/мол ва $n_3 = 3$.

Аммиак адсорбцияси энтропияси (ΔS_d) Гиббс – Гельмгольц тенгламасига кўра адсорбция изотермаси ва дифференциал иссиқлигидан келиб чиқиб ҳисобланди. 2в-расмда аммиак адсорбцияси дифференциал энтропиясининг ўзгариши Na_{4,36}ZSM-5 цеолитида аммиак адсорбцияси миқдорида боғлиқлиги кўрсатилган (суюқ аммиак энтропияси ноль деб қабул қилинган). Адсорбция энтропияси диаграммасидан кўришиб турибдики, бутун энтропия эгри чизиғи суюқ аммиак энтропияси сатҳидан пастда жойлашган ва у тўйинишда тўлқинсимон кўринишда ўсиб боради. Дастлабки соҳада энтропия ~ - 155 Ж/мол*К қийматга эга бўлиб, аммиакнинг кичик тўйинишларда кучли жойлашганини кўрсатади. Адсорбциянинг ўртача

интеграл энтропияси (-54 Ж/мол*К) суюқ аммиак энтропиясидан сезиларли даражада пастда бўлиб, бу аммиакнинг цеолит каналларида кучли тормозланган ҳолатда бўлганлигини кўрсатади.

Адсорбцион мувозанат ўрнатилиш вақтининг кўп сонли максимум ва минимумлари билан тўйинишда полиэкстремал боғлиқлиги цеолит матричасида кечадиган жараёнларнинг мураккаблигини кўрсатади. Хусусан, NH_3/Na^+ комплекслари адсорбция жараёни вақтида мувозанат ҳолатидан силжийди ва уларнинг координацион соҳасини тўйинтириш учун янги позицияга кўчиб ўтади.

$\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида углерод (IV) оксиди адсорбцияси. Бунда адсорбциянинг дифференциал иссиқлик (Q_d) эгри чизиғи поғонали кўринишда ўзгариб боради (2б-расм). Эгри чизиқ 58 кЖ/мол дан бошланиб, углерод (IV) оксиди иссиқлиги конденсация (27 кЖ/мол) иссиқлигигача поғонали равишда камаяди. Дастлаб дифференциал иссиқлик (a) 0,2 ммол/г адсорбцияланиш пайтида 58 кЖ/мол дан 49 кЖ/мол гача чизиқли пасаяди. Иккинчи поғона ~ 48,5 кЖ/мол қийматида 0,45 ммол/г гача чўзилади. Кейинги поғонада иссиқлик 47,8 дан 44,2 кЖ/мол гача тушганда адсорбция миқдори 0,78 ммоль/г гача чўзилади. Кейин эса иссиқлик 1,26 ммол/г да 35,6 кЖ/мол гача камаяди. Бундан ташқари CO_2 адсорбцияси $a = 1,51$ ммол/г да иссиқлиги доимий равишда 35,1 кЖ/мол гача камайиши давом этади. Сўнгра иссиқлик $a = 1,69$ ммол/г да 31 кЖ/мол дан конденсация иссиқлиги 27 кЖ/мол гача пасаяди. Конденсация иссиқлигига тенг иссиқлик билан яна 0,25 ммол/г адсорбцияланади. Келтирилган сегментларнинг оралиғи натрий катионлари сонига боғлиқ ва $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитининг турли кристаллографик вазиятда жойлашган ва илгари топилган аммиак адсорбцияси билан мос келади. Олинган маълумотларга асосланиб, 3 CO_2 молекуласи NaI катионлари атрофида, 2 CO_2 молекуласи эса – NaII катионлари атрофида координацияланган деган хулосага келиш мумкин.

Аввал углерод (IV) оксидининг чизиқли квадрупол молекуласи $P/P^\circ = 9,4 \cdot 10^{-7}$ гача этади. CO_2 молекулалари адсорбцияланганда паст мувозанат босимида ушбу тўйинишларда молекулаларнинг кучли адсорбциясини кўриш мумкин.

Кизиғи шундаки, биз биринчи юқори энергетик поғона соҳасида яхши корреляцияланган бир хил тўйинишда (0.2 ммол/г) адсорбция изотермаси бурилишини кузатамиз. $P=330,49$ мм. сим. уст. босимда адсорбция изотермаси 1,97 ммол/г гача этади.

Углерод (IV) оксидининг $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитидаги адсорбция изотермаси МХТН нинг икки ҳадли тенгламаси билан тўлиқ тавсифланади:

$$a = 1,94 \cdot e^{-\left(\frac{A}{22,01}\right)^3} + 1,02 \cdot e^{-\left(\frac{A}{12,64}\right)^4}$$

Бу ерда a - адсорбция ммоль/г да, $A = R \cdot T \cdot \ln(P^\circ/P) - 1$ ммоль газни (босим P°) юзасидан мувозанатдаги газ фазасига (босим P) ўтказиш иши.

$\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида углерод (IV) оксиди адсорбциясининг дифференциал моляр энтропияси (2в-расм) Гиббс – Гельмгольц тенгламасига

кўра адсорбция дифференциал иссиқлиги ва изотермасидан келиб чиқиб ҳисобланди.

$\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитидаги углерод (IV) оксиди адсорбциясининг дифференциал энтропияси суяқ ҳолат ($S_{\text{ж}}^0$) энтропиясидан сезиларли даражада пастда бўлади ва у тўйиниш ортиши билан тўлқинсимон кўринишда ўсиб боради. Дастлабки соҳада адсорбция энтропияси ~ -18 кЖ/мол*К гача боради, бу углерод (IV) оксиди молекулаларининг кичик тўйинишларда кучли жойлашганлигини кўрсатади. Адсорбциянинг ўртача моляр интеграл энтропияси $-13,41$ Ж/мол*К га тенг, бу эса цеолит матрицасида CO_2 молекулаларининг тормозланган ҳолатда бўлишини кўрсатади.

$\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида CO_2 адсорбцияси пайтида дастлабки соҳада тўйиниш жараёни ўртача 50 минут давом этади. Сўнггра 1,2 ммол/г адсорбция пайтида иккинчи максимал қийматга эришади, кейин эса жараён тезлашади ва 1,54 ммол/г адсорбция билан мувозанат 30 минут ичида ўрнатилади. Адсорбцион мувозанатни ўрнатиш учун вақт эгри чизигининг мураккаб табиати цеолит каналларидаги адсорбциянинг ўзига хос хусусиятларини акс эттиради. Бу қисман $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолит каналларидаги катионлар кўчиши билан боғлиқ.

Дефектсиз $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитидаги н-гептан адсорбцияси. Бунда адсорбциянинг дифференциал иссиқлиги 303К ҳароратда ўлчанган. $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитидаги н-гептаниннг адсорбция иссиқлиги кичик тўйинишларда (0,17 ммол/г гача) 107 кЖ/мол дан 98 кЖ/мол гача камаяди (2а-расм). Кичик тўйинишларда иссиқликнинг ортиб кетиши индукцион эффект туфайли н-гептан билан натрий катионлари ўзаро таъсирлашувидир. Индукцион ташкил этувчининг умумий адсорбция энергиясига қўшган ҳиссаси 15,5 кЖ/мол га тенг.

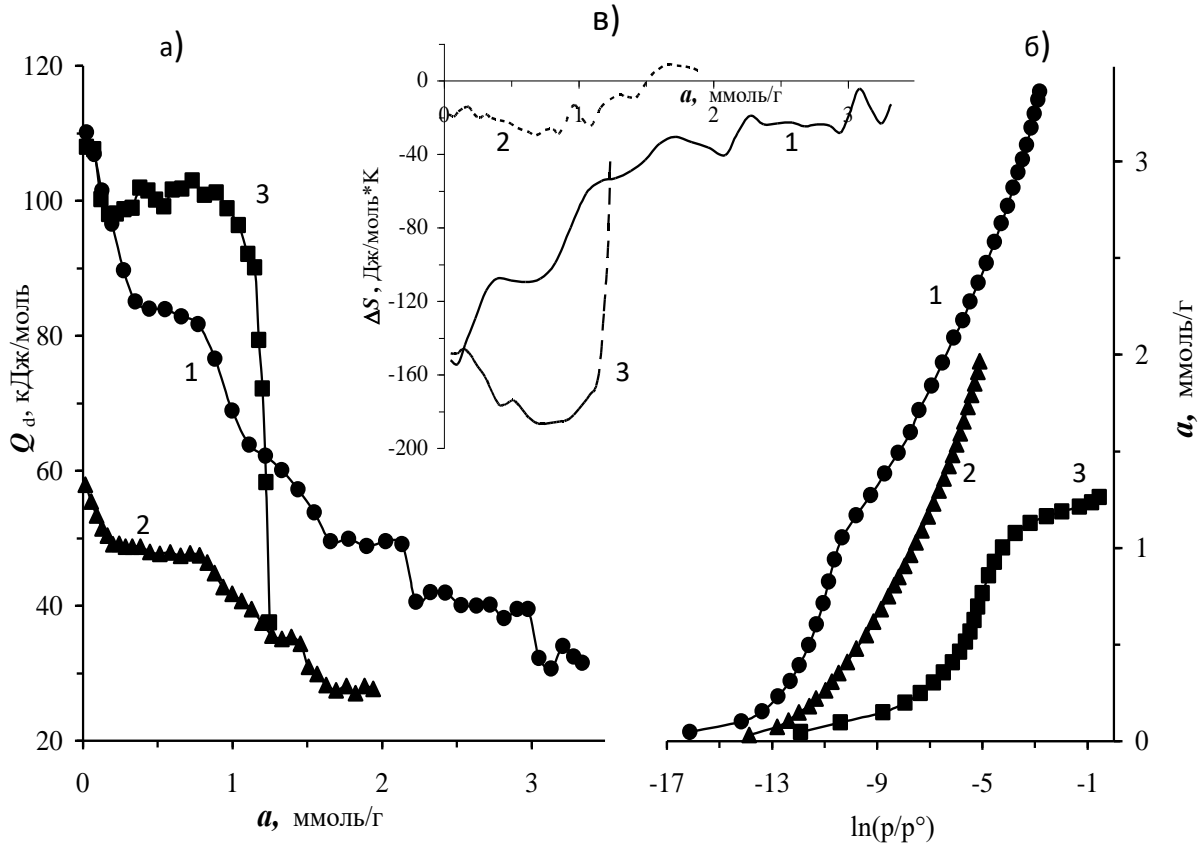
Юқори тўйинишларда (0,17 ммол/г дан кўп) иссиқликнинг 0,33 ммол/г адсорбция вақтида сезилмас даражада 98,8 кЖ/мол гача ортиши кузатилиб, кейин у (0,38 дан 0,54 ммол/г гача адсорбцияда) 95,4 кЖ/моль камаяди. Кейинчалик н-гептаниннг $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитидаги адсорбция эгри чизиги сезилмас даражада ортиб, (103 кЖ/мол адсорбция миқдори 0,73 ммол/г да) максимум оркали ўтади, сўнггра 1,15 ммол/г да 90 кЖ/мол гача камаяди. Жараён охирида адсорбция иссиқлиги н-гептан 1,25 ммол/г адсорбция пайтида ($\lambda = 27$ кЖ/мол) конденсация иссиқлигигача кескин тушиб кетади.

$\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида н-гептан адсорбция изотермаси 303К ҳароратда ўрганилди (2б-расм). Кам тўйинишларда мувозанат нисбий босим $P/P^0=5 \cdot 10^{-4}$, ларда ўрнатилса, адсорбция тўйинишида эса нисбий босим $P/P^0=0,58$ (44,46 мм. сим.уст.) да 1,26 ммол/г гача етади. Агар цеолитдаги н-гептан зичлигини тажриба ҳароратдаги (303 К) оддий суяқликниқига тенг деб олсак ва тўйинишда н-гептан молекуласи эгаллаган ҳажмни ҳисобласак, у ҳолда $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида н-гептан сорбцион ҳажмнинг $0,185$ см³/г ни эгаллайди ва бу реал ҳажмнинг $\sim 100\%$ ини ташкил қилади. Бу натижа аморф фазаниннг сезиларли миқдори йўқлигини ва яхши кристалланган намуна билан ишлаётганимизни кўрсатади.

Na_{4,36}ZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбция изотермаси МХТН нинг уч ҳадли тенгламаси билан тўлиқ тавсифланади:

$$a=0,233\exp[-(A/26,21)^4]+0,399\exp[-(A/15,73)^5]+0,534\exp[-(A/11,86)^7]$$

бу ерда a - адсорбция ммоль/г ларда, $A= RT\ln(P^\circ/P) -1$ ммоль газнинг (босим P°) юзасидан мувозанатдаги газ фазасига (босим P) ўтказиш иши.



2-расм. 303K ҳароратда Na_{4,36}ZSM-5 цеолитида аммиак (1), углерод (IV) оксиди (2) ва н-гептан (3) адсорбциясини дифференциал иссиқлиги (А), изотермаси (Б) ва энтропияси (В).

Na_{4,36}ZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбциясининг дифференциал моляр энтропияси (ΔS_d) Гиббс – Гельмгольц тенгламасига асосан адсорбция изотермаси ва дифференциал иссиқлигидан фойдаланиб ҳисобланилди (сууқ н-гептан энтропияси нолга тенг деб олинсин) (2в-расм).

Цеолит каналларини н-гептан билан тўйинишнинг бутун соҳасидаги ΔS_d эгри чизиғи манфий соҳада бўлиб, у Na_{4,36}ZSM-5 цеолит каналларида адсорбцияланган молекулаларнинг зич жойлашганлигини кўрсатади. 1,0 ммоль/г адсорбция пайтида ΔS_d -177 Ж/К*мол гача камайиб, бу тўйиниш соҳасида н-гептан молекулаларининг ҳаракатчанлиги кучли чекланганлигидан далолат беради.

Н-гептан адсорбциясининг ўртача интеграл энтропияси -156 Ж/К* мол га тенг бўлиб, у сууқ ҳолат энтропиясидан пастда бўлади. Буларнинг барчаси

цеолит каналларидаги углеводород молекулаларининг юқори даражада жойлашган ҳолатини кўрсатади.

$\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида н-гептаннынг адсорбцион мувозанатини ўрнатиш вақти ҳам адсорбцион жараённинг ўзига хос хусусиятларини акс эттирган ҳолда тўйиниш билан тўлқинсимон ўзгаради. Эгри чизиқда учта максимумни ажратиш олиш мумкин. Биринчиси Na^+ катионларида н-гептан адсорбцияланиши билан тушунтирилади.

Жараён охирида кинетиканинг сусайиши адсорбцияланган н-гептан молекулаларининг турли цеолит сегментларида силжиши қийинлик билан боради.

Табиий газни қайта ишлашда қўшимча моддалардан тозалаш учун ишлатиладиган минерал хомашё асосида олинган ZSM-5 сорбентини синаш. Юқоридаги илмий тадқиқотлар асосида табиий газ маҳсулотларини чиқиндилардан тозалаш учун минерал хом ашё асосида олинган янги сорбентлар синовдан ўтказилди.

Табиий газни сифатли ишлаб чиқаришда уларнинг физик-кимёвий хусусияти аниқланган ва адсорбентлар сифатида маҳаллий хом ашёлардан синтез қилиб олинган ZSM-5 типидagi цеолит аналоглари, ҳамда адсорбатлардан углерод (IV) оксиди, олтингугуртли моддалар ва азотли бирикмалари танлаб олинган. Ушбу ўрганилган молекулаларнинг адсорбцияланиш механизми ва ҳосил бўлган ион-молекуляр комплексларини аниқлаш мақсадида “Шўртангаз кимё мажмуаси” МЧЖ нинг ишлаб чиқариш ва техник лабораториясида тажриба синов ишлари олиб борилди.

Маҳаллий хомашёлардан синтез қилинган ZSM-5 цеолит аналоглари адсорбцияси “Шўртангаз кимё мажмуаси” МЧЖ ишлаб чиқариш ва техник лабораторияси адсорбцион тозалаш қурилмасида табиий газни тозалаш жараёни ўрганилди. Натижада цеолитда адсорбцион марказларнинг мавжудлиги аниқланди. Олинган натижаларга асосланиб РЭК қийматларидан ҳам паст кўрсаткичларни кўрсатаётганлигини ҳисобга олиб янги адсорбентлар ижобий баҳоланди.

ХУЛОСА

1. Ишда $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ ва $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитларида аммиак, карбонат ангидрид ва н-гептан адсорбциясининг изотермалари ва тўлиқ термодинамик хусусиятлари ҳақида аниқ маълумотлар келтирилган ва ўрганилган тизимларнинг тўйиниши билан адсорбцион иссиқлик ўзгаришларининг поғонали тавсифи аниқланган. Цеолитларнинг кристалл тузилишидаги адсорбцион-энергетик хусусиятлари орасидаги корреляция топилди ва биринчи марта $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ ва $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитларида аммиак, карбонат ангидрид ва н-гептаннынг адсорбцияси молекуляр механизми аниқланди.

2. ZSM-5 цеолитида Li^+ катионлари цеолит кристалл панжарасининг экранлашган ҳолатда жойлашганлиги аниқланди. Махсус ўзаро таъсир этувчи молекулаларнинг адсорбцияси Li^+ катионларининг цеолит панжарасидан

кесишиш жойларига ва каналларга кўчиши, шунингдек уларда ион/молекуляр комплексларнинг ҳосил бўлиши кузатилди.

3. $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида аммиак дастлаб H^+ протонлар ва Li^+ катионлари билан 1:1 нисбатда адсорбцияланади. Тўйинишда протон ва катионларда 6 та аммиак молекуласи адсорбцияланади. Аммиак молекулаларининг цеолит каналларида ҳаракатчанлиги тўхтаган ҳолатда эканлиги исботланди.

4. $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида CO_2 адсорбциясида 5 та CO_2 молекуласи кетма-кет H^+ ларга адсорбцияланади. Li^+ катионлари ўлчамлари кичик бўлганлиги сабабли оралик каналчаларда жойлашади, шунинг учун карбонат ангидрид молекуласи билан тўлақонли боғ ҳосил қила олмаслиги аниқланди.

5. Заряд зичлиги адсорбцияланган молекулалар сонига сезиларли таъсир этади ва бунда LiZSM-5 цеолитида заряд зичлигининг 22% ортиши билан карбонат ангидрид ва аммиак молекулаларининг адсорбцияси 15% ортиши исботланди.

6. $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида н-гептан адсорбцияланганда адсорбат молекуласи цеолитнинг бутун ҳажмини 93,7 кЖ/мол ўртача энергия билан тўлдиради. Цеолит каналларидаги углеводород молекулаларининг ҳаракатчанлиги қаттиқ ҳолатга ўхшаш. $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолит таркибида унча катта бўлмаган миқдорда мезоғоваклар борлиги исботланди.

7. $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитида 2 та энергетик фарқланадиган адсорбция марказлари топилган. Бу марказлар сифатида структуравий кислородга нисбатан Na^+ катионларининг турли координациялари ҳисобланади. Турли кристаллографик I ва II позициялар ва улардаги мос равишда жойлашган Na^+ I ва Na^+ II катионлари аниқланган. Аммиак Na^+ I позициясида 2:1 нисбатда адсорбцияланса, Na^+ II да эса – 1:1 нисбатда бўлади. Кейин бу нисбат Na^+ I да 6 NH_3 , ва Na^+ II да - 3 NH_3 эканлиги кузатилди. Карбонат ангидридни адсорбция қилиш вақтида эса Na^+ I катион атрофида 3 CO_2 молекулалари, Na^+ II катиони атрофида эса - 2 молекула CO_2 координацияланиши аниқланди.

8. н-Гептаннинг $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитидаги адсорбция жараёнида н-гептаннинг узун молекуласи (11,5 Å) натрий катионлари билан ўртача 2,64 нисбатда ўзаро таъсирлашади. Углеводород молекуласининг цеолит каналларидаги ҳаракатчанлик ҳолати н-гептаннинг қаттиқ ҳолат ҳаракатчанлигига яқин бўлади. н-Гептан $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ цеолитининг ~0,185 см³/г сорбцион ҳажмини эгаллайди ва бу реал ҳажмнинг ~100% ташкил қилиб, цеолит структурасининг яхши кристалланганлигини ва мезоғоваклар бўлмаслигини тасдиқлайди.

9. Амалга оширилган тадқиқод натижалари амалиётда “Шўртангаз кимё мажмуаси” МЧЖ да синовдан ўтган ва ижобий натижага эришилди. Олинган натижалар асосида келажакда турли соҳаларда шу жумладан табиий газ ва нефт маҳсулотларини қуритиш, тозалаш ва юқори самарали катализатор сифатида ишлатиладиган маҳаллий хом ашёлардан цеолитлар олишда илмий асос бўлиб хизмат қилади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02.30.12.2019.К/Т.35.01 ПРИ ИНСТИТУТЕ
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЖУМАБОВЕВА ЗЕБО ЗИЁДУЛЛАЕВНА

**ИЗОТЕРМЫ И ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ АММИАКА, ДИОКСИД
УГЛЕРОДА И Н-ГЕПТАНА В ЦЕОЛИТАХ $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ И $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$**

02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО
ХИМИЧЕСКИХ НАУКАМ**

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.1.PhD/К372.

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 руководитель: Якубов Йулдош Юсупбоевич
доктор химических наук, ст.науч.сотр.

Официальные оппоненты: Ахмедов Улуг Каримович
доктор химических наук, профессор
Бахронов Хаёт Нурович
кандидат химических наук, доцент


Ведущая организация: Наманганский инженерно-технологический институт

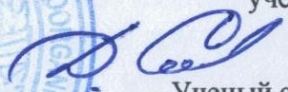
Защита состоится « 6 » января 2022 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc 02/30.12.2019.К/Т.35.01 при Институте общей и неорганической химии по адресу: 100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (+99871) 262-56-60; факс: (+99871) 262-79-90; e-mail: ionxanguz@mail.ru


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

Автореферат диссертации разослан « 24 » декабр 2021 года
(реестр протокола рассылки № 23 от « 24 » декабр 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.


И.Д.Эшметов
Заместитель председателя научного семинара
при научном совете по присуждению
ученой степени, д.т.н., проф.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Ухудшение экологической ситуации в мире объясняется увеличением различных производственных предприятий и объемом производства. В качестве примера основных факторов могут быть отходы промышленных производств - сточные воды и ядовитые газы, выделяемые в атмосферу. Перед учеными стоят такие глобальные проблемы как утилизация и регенерация этих видов отходов. Одним из решений таких проблем является методы адсорбционной очистки. В этом случае используются в основном различные природные и синтетические адсорбенты. В процессе применения адсорбентов важным являются их физико-химические и энергетические свойства применения. Изучение количества, прочности и природы активных центров дисперсных систем является одной из задач коллоидной химии и имеет большое значение при решении многих теоретических задач адсорбции и катализа.

На сегодняшний день в мире проводятся исследования цеолитов, используемых для очистки и осушки природного газа, нефти и нефтепродуктов. В этом отношении, выбор подходящего сырья для синтеза цеолита; изучение теоретических и практических аспектов физико-химических, энергетических свойств полученных цеолитов; определению полного энергетического механизма сорбционных процессов адсорбентов, полученных с помощью устройства адсорбционного микрокалориметра уделяется особое внимание.

В нашей республике при развитии химической промышленности с использованием местных ресурсов проводились научные исследования по получению цеолитов, используемых при очистке и сушке природного газа, нефтепродуктов с добавками, вредными для окружающей среды и окружающей среды. Третье направление Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определяет важные задачи, направленные на «... производство готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки высокотехнологичных производств, в первую очередь местного сырья». В связи с этим синтез высокоэффективных цеолитов, используемых при очистке и сушке присадок природного газа, нефти и нефтепродуктов, а также создание качественных адсорбентов на основе дешевых и активных веществ имеет большое научное и практическое значение.

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

инвестиционной привлекательности», а также в других нормативно-правовых документах, отмечанных 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».

Степень изученности проблемы. Большинство исследований цеолитов в мире сосредоточено в основном на структуре цеолитов и расположении катионов в их активных центрах. Однако механизм адсорбционных процессов в цеолитах, полные термодинамические свойства глубоко не изучены.

М. М. Дубинин (1960-1980) одним из первых зарубежных ученых определил изотермы синтетических цеолитов калориметрическим методом. J.C.Moise, J.P.Bellat, J.A.Dynne, M.Rao, A.Methivier изучали теплоту и изотерму адсорбции методом адсорбционного калориметра, V.Rac, V.Rakic, S.Gajinov изучали адсорбцию алканов цеолитами ZSM-5 при комнатной температуре. Хомеритакис, Г. Цапацис исследовали адсорбцию ксилолов на цеолите NZSM-5 калориметрическими методами. Bas Delphine, Goursot Annick, Weber Jacques, Wesolowski Thomasz определили механизм адсорбции SO₂ в цеолите ZSM-5. Польский ученый Вацлав Маковский исследовал адсорбцию н-гептана и его гомологов на высококремнистом цеолите ZSM-5 хроматографическим методом.

В связи с этим в нашей стране создана научная школа под руководством одного из ведущих ученых К.С. Ахмедова, в числе его представителей Е.А. Арипов, А.А. Агзамходжаев, С.С. Хамраев, С.З. Аминов, У.К.Ахмедов, Х.И.Акбаров, Г.Р. Нарметова, И.Д. Ешметов, Д.С. Салиханова, Ш.А. Кулдашева, Д.Д. Джумаева и другие исследовали изотермы и энергии адсорбции различных молекул в образцах как синтетических, так и природных минеральных сорбентов. Создана научная школа под руководством Г.У. Рахматкариева, представителями которого были Х.Р. Джалолов, Т. Рахматуллаева, Х.Н. Бахронов, В.К. Чориев, С.Д. Курбанов, О.К. Рахматкариева, Э.Б.Абдурахманов, Ю.Ю. Якубов, Ф.А.Долиев, Т.Д.Абдулхаев, М.Х. Кохаров и др. изучали термокинетику и энтропию. Анализ литературных данных показывает, что механизм адсорбции термодинамических свойств квадрупола, алканов с нормальной цепью, полярных и неполярных молекул в цеолитах катионов натрия и лития ZSM-5 глубоко не изучен и практически отсутствует.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. 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 вне решеточных ион-молекулярных кластеров в наноструктурированных цеолитах типа фожазит» (2017-2020 гг.), а также ФА-Ф7-012 «Синтез новых смешанных лигандных координационных соединений ряда полифункциональных металлов, специфика их строения, реакционная способность и научные основы биологических свойств» (2017-2020 гг.).

Целью работы является исследование изотерм и основных термодинамических характеристик адсорбции и механизма адсорбции газов и паров в цеолитах $\text{Li}^{+}_{4,36}\text{ZSM-5}$ и $\text{Na}^{+}_{4,36}\text{ZSM-5}$.

Задачи исследования:

получение полных термодинамических характеристик адсорбции аммиака, CO_2 и н-гептана в цеолитах $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ и $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$, с помощью адсорбционно-калориметрического метода;

исследование кристаллохимии цеолитов $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ и $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$, используя в качестве молекулярного зонда аммиак, CO_2 и н-гептан;

выявление механизма адсорбции этих молекул, конформацию образующихся ион/молекулярных комплексов и термокинетику адсорбции;

исследование изотермы адсорбции и описание их соответствующими уравнениями теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются, в качестве адсорбента, цеолиты $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ и $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$. Состав элементарной ячейки цеолита $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ – $\text{Na}_{4,36}\text{Al}_{4,36}\text{Si}_{91,64}\text{O}_{192}$, $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ – $\text{H}_{1,46}\text{Li}_{2,9}\text{Al}_{4,36}\text{Si}_{91,34}\text{O}_{192}$. и адсорбаты аммиак, CO_2 и н-гептан

Предмет исследования: определение физико-химических свойств, адсорбции, хемосорбции, состояния ионно-молекулярных комплексов в матрице систем, локализации, дифференциальной теплоты, изотермы, энтропии и термокинетики.

Методы исследования. Использованы методы химического, физико-химического, калориметрического анализа и дифференциального термокинетического анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

получены основные термодинамические характеристики адсорбции н-гептана, CO_2 , аммиака в цеолитах $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ и $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ (ΔH , ΔG и ΔS);

выявлен молекулярный механизм адсорбции аммиака, CO_2 и н-гептана во всех областях насыщения цеолитов $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ и $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$;

в цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ аммиак сначала адсорбируется на протонах H^+ , затем в монокомплексе с катионами Li^+ , при насыщении 6 молекул аммиака адсорбируются на протонах и катионах, а подвижность аммиака в каналах цеолита заторможена;

в цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ 5 молекул CO_2 последовательно адсорбируются на катионе H^+ с образованием комплекса $5\text{CO}_2/\text{H}^+$, катионов лития располагается в боковых каналах из-за небольшого размера, поэтому они не в состоянии образовывать полноценную связь с углекислым газом. В цеолите $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ доказано, что адсорбция происходит на 2 энергоцентрах с образованием димерных и тримерных комплексов;

в результате экспериментов по адсорбции н-гептана в цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ сорбционный объем ($0,21 \text{ см}^3 / \text{г}$) на 10% выше теоретического объема, что указывает на то, что цеолит имеет небольшое количество мезопор. вклад индукционной составляющей адсорбции н-гептана в цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ в общую энергию адсорбции составляет 16 кДж/моль, а для цеолита $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ - 15,5 кДж / моль;

было обнаружено, что плотность заряда цеолитов оказывает значительное влияние на механизм адсорбции, теплоту адсорбции и на количество адсорбированных молекул.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

Термодинамические и термические эффекты адсорбции молекул н-гептана, аммиака и CO_2 на цеолитах ZSM-5 позволили синтезировать новое поколение цеолитов с использованием местного сырья на основе результатов ряда теоретических и практических исследований;

В ООО «Шуртанский газохимический комплекс» создана возможность очищения природного газа от вредных для окружающей среды добавок, т.е. углекислого газа, аммиака и сероводорода, а также адсорбировать вредные соединения азота и серы в природном газе;

В ООО «Шуртанский газохимический комплекс» создана возможность эффективного очищения присадки при очистке воды от природного газа, а также при сушке природного газа в цеолитовой колонне от различных паров.

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

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Полученные результаты адсорбционно-калориметрических исследований используются при теоретических разработках физической адсорбции, а также в практических расчетах процессов при создании сорбционных устройств. Кроме того, эти термодинамические результаты служат основой для синтеза синтетических цеолитов.

Практическое значение результатов исследования заключается в изучении полного механизма адсорбции от начала до давления насыщенного пара и изучении ионно-молекулярных комплексов с активными центрами молекул для синтеза и применения новых сорбентов. Он также используется в магистратуре для студентов высших учебных заведений по физической и коллоидной химии.

Внедрение результатов исследования. На основе реализации научных результатов, полученных 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 использованы в рамках фундаментального проекта ФА-Ф7-012 «Синтез новых смешанных лигандных координационных соединений ряда полифункциональных металлов, специфика их строения, реакционная способность и научные основы биологических свойств» для определения механизмов сорбционных

свойств в координационных соединениях с различным строением и активными центрами (справка АН РУз от 16 февраля 2021 г. № 4/1255-468). В результате установлена природа и энергия связей в атомах, молекулах и ионах в цеолитах и координационных соединениях, что позволили определить различные физико-химические свойства, а также термодинамические свойства;

Аналоги цеолитов типа ZSM-5 включены в перспективные планы АК «Узбекнефтегаз» на реализацию на 2022-2025 годы. (Справка АО «Узбекнефтегаз» № 03-17-5/195 от 13 декабря 2021 г.). В результате изученные цеолиты позволили добавлением природного газа повысить степень очистки от углекислого газа и соединений серы в 3-9 раз, а также повысить степень очистки природного газа от вредного аммиака на 81%;

способы осушки водяного пара в цеолитных колоннах с помощью аналогов цеолита типа ZSM-5 включены в перспективные планы АО «Узбекнефтегаз» на 2022-2025 годы. (Справка АО «Узбекнефтегаз» № 03-17-5 / 195 от 13 декабря 2021 г.). В результате отделение природного газа от водяного пара снизилось с допустимых значений, то есть до 1,1 ppm.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были обсуждены на 2 международных и 7 республиканских научных конференциях.

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 9 статей в научных изданиях, рекомендованных к публикации ВАК Республики Узбекистан, в том числе 1 в зарубежных журналах и 8 в национальных журналах.

Объем и структура диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 97 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, научно-практическая значимость полученных результатов, внедрение результатов исследования в практику, приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Цели и задачи исследования цеолитов ZSM-5 (обзор литературы)», подробно описана структура цеолитов ZSM-5, то есть количество и расположение атомов в их каркасах и активных центрах, которые были определены различными методами со стороны ученых всего мира.

Кроме того, в этой главе описывается об особых свойствах цеолитов ZSM-5, т.е. процессах, происходящих на границе паров и газов различного строения с цеолитами ZSM-5, которые имеют твердое агрегатное состояние по

гидрофобной природе, в основном химия поверхности и химия пористой структуры и активная адсорбция с центрами. При производстве адсорбентов для химической технологии было проведено сравнение текущих исследований между природными адсорбентами и адсорбентами, полученными путем физической и химической модификации на их основе.

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

Вторая глава диссертации «**Описание высоковакуумного адсорбционно-калориметрического устройства**», подробно описывает калориметрический метод, а также аналитические особенности и преимущества высоковакуумного адсорбционного микрокалориметрического устройства, а также расчет экспериментальных результатов по формулам. Также предоставлена информация по направлениям исследований.

Третья глава диссертации «**Адсорбция аммиака, диоксида углерода и н-гептана в цеолите $Li_{4,36}ZSM-5$** », описывает основной термодинамический анализ адсорбции.

Адсорбция аммиака. В настоящем разделе изучены изотермы, дифференциальные теплоты и энтропия адсорбции аммиака в цеолите $Li_{4,36}ZSM-5$. Исследованный цеолит содержит $1,5 H^+$ и $2,9 Li^+$ и минимальное количество структурных дефектов. Ранее проводились исследования адсорбции аммиака в цеолите $LiZSM-5$ с более низкой плотностью зарядов – $3,4 Li/эя$ (Рахматкариев Г.У. и др.//Всероссийский семинар: тез. докл. –М. - 1998. –С. 30-32.).

Кривая дифференциальных теплот адсорбции (Q_d) аммиака в цеолите $Li_{4,36}ZSM-5$ имеет ступенчатый характер (рис.1а). Кривая начинается с 110 кДж/моль и ступенеобразно снижается до 25,84 кДж/моль. Каждая ступень отражает стехиометрическое взаимодействие протонов и катионов Li^+ с молекулой основания – NH_3 . Из состава исследованного цеолита было установлено, что концентрация протонов H^+ равна 0,23 ммоль/г, а катионов Li^+ – 0,47 ммоль/г. Всего адсорбировалось 4,42 ммоль/г. В среднем на каждый ион приходится по 6 NH_3 . Так, первая высокоэнергетическая ступенька от 110 до 86,7 кДж/моль протяженностью 0,69 ммоль/г демонстрируют адсорбцию аммиака на протонах H^+ и катионах Li^+ в соотношении 1:1. Вторая ступенька от 86,7 до 59,9 кДж/моль протяженностью 0,47 ммоль/г указывает на адсорбцию аммиака исключительно, на катионах Li^+ . Детальный анализ ступенек показал, что при насыщении на протонах и катионах адсорбируется по 6 молекул аммиака.

На рис.1б в полулогарифмических координатах показана изотерма адсорбции аммиака в цеолите $Li_{4,36}ZSM-5$. Из рисунка видно, что при низких давлениях молекулы аммиака сильно взаимодействуют с адсорбционными центрами. Интересно также отметить хорошую корреляцию данных, так в области первой высокоэнергетической ступени на кривой Q_d на изотерме адсорбции при том же заполнении мы наблюдаем перегиб.

Изотерма адсорбции аммиака в цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 2,06\exp[-(A/30,73)^6] + 0,71\exp[-(A/20,58)^6] + 2,08\exp[-(A/11,1)^3] \quad (1)$$

где a - адсорбция в ммоль/г, $A = R \cdot T \cdot \ln(P_s/P)$ – работа переноса 1 ммоль газа с поверхности (давление P_s) в равновесную газовую фазу (давление P).

Изотерма адсорбции доведена до 4,24 ммоль/г при относительном давлении $P/P^0=0,4$ (или до 343,7 мм рт.ст.). В случае адсорбции аммиака в

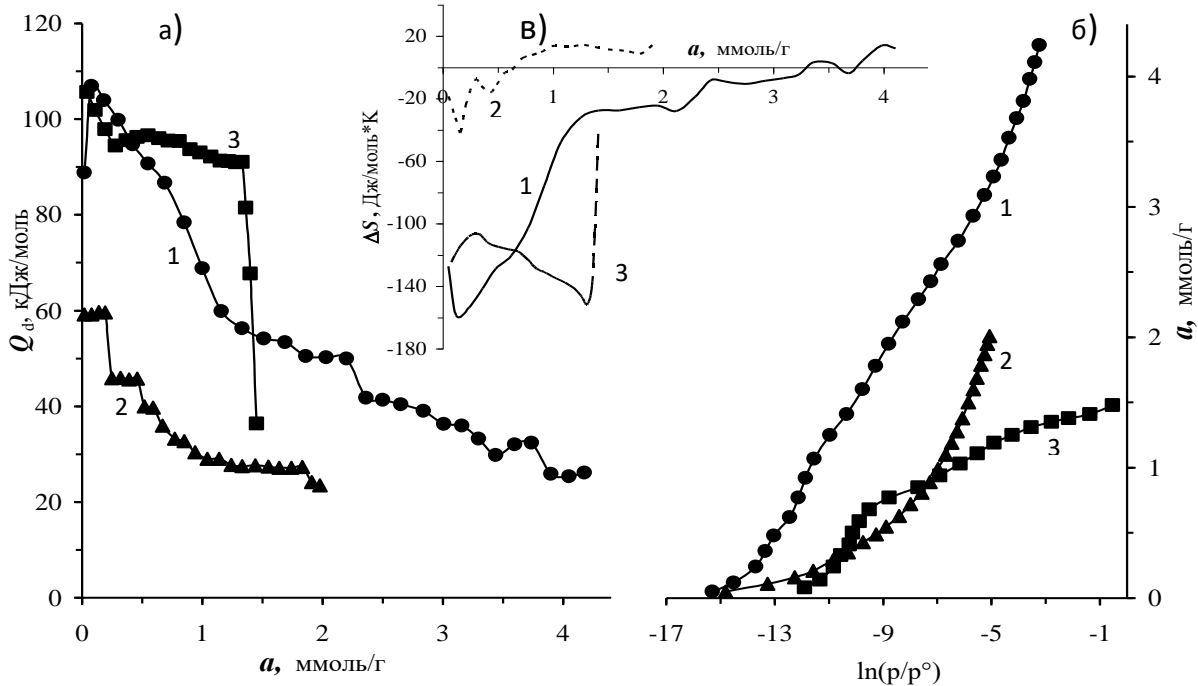


Рис.1. Дифференциальные теплоты (а), изотерма (б) и дифференциальные мольные энтропия (в) адсорбции аммиака (1), диоксида углерода (2) и н-гептана (3) в цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ при 303 К.

цеолите с меньшим зарядом (3,4 Li^+ /эя), изотерма адсорбции меньше и равна 3,6 ммоль/г при относительном давлении $P/P^0=0,065$

В соответствие со ступенчатым характером теплот и энтропия имеет полиэкстремальный вид, где каждой ступени соответствует своя парциальная энтропия адсорбция (рис.1в). Энтропия адсорбции аммиака (ΔS_d) рассчитана из изотерм и дифференциальных теплоты адсорбции согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца.

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_d - \lambda) + A}{T} \quad (2)$$

где λ - теплота конденсации, ΔH и ΔG – изменение энтальпии и свободной энергии в процессе адсорбции от стандартного состояния до адсорбированного.

Энтропийная кривая располагается ниже уровня энтропии жидкого аммиака, и она растет волнообразно с ростом заполнения. В начальной области энтропия достигает значения ~ -160 Дж/моль·К, что указывает на

сильную локализацию аммиака при малых заполнениях, если учесть тот факт, что энтропия твердого аммиака равна $-64,5$ Дж/моль*К. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции ($-39,16$ Дж/моль*К) заметно ниже энтропии жидкого аммиака, что указывает на то, что, в целом, подвижность аммиака в каналах цеолита сильно заторможенное.

Время установления адсорбционного равновесия до $a \sim 1,75$ ммоль/г сильно замедленное и достигает 15 часов. Далее, с ростом заполнения, процесс ускоряется, и равновесие устанавливается намного быстрее – менее чем за 1 час. Ускорение процесса связано с заметным ростом давления и ослаблением связи катион-адсорбат.

Адсорбция диоксид углерода. Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) CO_2 на цеолите $Li_{4,36}ZSM-5$ при температуре 303К приведены на рисунке 1а. В соответствии со ступеньчатой кривой дифференциальный теплот адсорбции CO_2 на цеолите $Li_{4,36}ZSM-5$ её можно разбить на 5 одинаковых секции по 0,25 ммоль/г. Первая секция на уровне ~ 60 кДж/моль, простирается до $a = 0,25$ ммоль/г, вторая на уровне ~ 46 кДж/моль простирается до 0,52 ммоль/г, третья – от 0,52 ммоль/г до 0,77 ммоль/г с теплотой адсорбции в среднем ~ 36 кДж/моль, четвертая – от 0,77 ммоль/г до 1,04 ммоль/г с теплотой $\sim 30,4$ кДж/моль и пятая – от 1,04 ммоль/г до 1,24 ммоль/г с теплотой 29,0 кДж/моль. Далее адсорбция протекает до 1,83 ммоль/г с теплотой близкой к теплоте конденсации (27,8 кДж/моль). Согласно химическому анализу цеолит состоит из 1,5 H^+ и 2,9 Li^+ . Протяженность секций хорошо коррелирует с числом протонов H^+ . Отсюда следует, что 5 молекул CO_2 последовательно адсорбируются на H^+ . Время установления адсорбционного равновесия при образовании 5 CO_2/H^+ комплексов сильно замедленно. Остальные молекулы взаимодействуют с катионами лития с теплотой близкой к теплоте конденсации CO_2 . Катионы лития благодаря своим малым размерам располагаются в побочных каналах, и поэтому, не в состоянии образовывать полноценную связь с молекулами диоксида углерода. Ранее (Бахронов Х.Н. Дис...канд.хим.наук.-Т., ИОНХ, 2001. С.134) была исследована адсорбция CO_2 в цеолите $LiZSM-5$ (Si/Al=27). Авторы показали, что катионы Li^+ образуют мономолекулярный комплекс с CO_2 .

Изотерма адсорбции диоксида углерода на цеолите $Li_{4,36}ZSM-5$ представлена в полулогарифмических координатах (рис.1б). Равновесные давления при малых заполнениях доходят до $P/P^0=3,7 \cdot 10^{-6}$. Изотерма отражает адсорбционное взаимодействие в системе $CO_2- Li_{4,36}ZSM-5$ до давления $P=340$ мм рт. ст. (или до $P/P^0=0,006$). Это на 15% больше, чем в ранее исследованном цеолите $LiZSM-5$ (Si/Al=27, $a=1,71$ ммоль/г при $P/P^0=0,01$). Изотерма адсорбции CO_2 в цеолите $Li_{4,36}ZSM-5$ хорошо описывается двухчленным уравнением ТОЗМ:

$$a=2,165 \exp[-(A/19,13)^2]+1,153 \exp[-(A/13,97)^5] \quad (3)$$

Энтропия адсорбции диоксида углерода в цеолите $Li_{4,36}ZSM-5$ рассчитана по уравнению

$$S_d = \Delta S_d + S_{ж}^0 = S_{ж}^0 + \frac{-Q_d + RT \ln 760/P}{T} \quad (4)$$

$S_{\text{ж}}^0$ - энтропия жидкого диоксида углерода при стандартных условиях.

На рис.1в представлена дифференциальная мольная энтропия адсорбции диоксида углерода в $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$, которая заметно ниже почти до 635 мкмоль/г энтропии жидкого диоксида углерода (S_c^0). Это связано с сильным взаимодействием первых молекул CO_2 с протонами. В начальной стадии энтропия доходит до -42 Дж/моль*К. Если учесть, что энтропия твердого CO_2 -82,9 Дж/моль*К, то его подвижность при адсорбции на протонах находится ровно посередине между подвижностью жидкого и твердого диоксида углерода.

После заполнения активных центров цеолита происходит слабое взаимодействие адсорбата с адсорбентом. Среднемольная энтропия адсорбции диоксида углерода на цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ (3,43 Дж/моль*К) расположена выше уровня энтропии жидкого ($S_{\text{ж}}^0$) диоксида углерода. В целом подвижность CO_2 в каналах цеолита незначительно выше подвижности её в жидком состоянии.

Время установления адсорбционного равновесия до полного формирования молекула/катион комплекса в соотношении CO_2/H^+ - 5:1 возрастают, потом резко падает от ~1,08 часа до 30 минут. Этот участок тоже подтверждает стехиометрическое взаимодействие диоксида углерода с катионом H^+ с образованием комплекса - $5\text{CO}_2/\text{H}^+$. Потом процесс адсорбции стабилизируется и равновесие устанавливается за 30 минут.

Адсорбция н-гептана. Дифференциальные теплоты адсорбции н-гептана в цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ при малых заполнениях (до 0,25 ммоль/г) линейно уменьшаются от 105 кДж/моль до 94,6 кДж/моль (рис.1а). Причиной завышенных теплот при малых заполнениях являются протоны, с которыми н-гептан взаимодействует за счет индукционного эффекта. Вклад индукционной составляющей в общую энергию равен 16 кДж/моль. При высоких заполнениях (более 0,25 ммоль/г) наблюдается вначале незначительное увеличение теплоты до 96,6 кДж/моль при адсорбции 0,55 ммоль/г, затем уменьшение до 95,4 кДж/моль при адсорбции 0,81 ммоль/г. Далее кривая теплоты н-гептана на цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ снижается до теплоты 91,3 кДж/моль при 1,15 ммоль/г, образует плато на уровне 91 кДж/моль, затем резко падает до теплоты конденсации н-гептана 36,1 кДж/моль при адсорбции 1,4 ммоль/г.

Из кривой дифференциальных теплот адсорбции видно, что протяженность первых трех условно называемых ступеней кратна ~ 0,25 ммоль/г т.е. числу протонов в цеолите. Следовательно, первые три молекулы н-гептана локализируются рядом с протонами. Рост теплоты обусловлен взаимодействием адсорбат – адсорбат. Разница в теплоте между начальным минимумом и конечной точкой перед резким падением всего 3,5 кДж/моль.

Изотерма адсорбции н-гептана в цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ исследована при температуре 303 К. Равновесное давление при малых заполнениях доходит до относительного давления $P/P^0=5*10^{-5}$, что свидетельствует о локализованной адсорбции н-гептана в каналах цеолита $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$. Изотерма адсорбции

доведена до 1,48 ммоль/г при относительном давлении $P/P^{\circ}=0,58$ (или до 44,46 мм рт.ст., рис.1б). Изотерма адсорбции находится в полном согласии с дифференциальными теплотами адсорбции. На ней проявляются 5 отрезков с различным уклоном. Сложный характер кривых изотермы и дифференциальных теплот адсорбции отражают тонкие детали адсорбционного взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, а также между адсорбатом и адсорбатом. Если принять плотность н-гептана в цеолите такой же, как у нормальной жидкости при температуре опыта (303К), и рассчитать объем, занимаемый молекулами н-гептана при насыщении, то получается, что н-гептан занимает $\sim 0,21$ см³/г сорбционного объема цеолита Li_{4,36}ZSM-5.

Изотерма адсорбции н-гептана в цеолите Li_{4,36}ZSM-5 описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,851 \cdot e^{-\left(\frac{A}{26,97}\right)^{12}} + 0,464 \cdot e^{-\left(\frac{A}{15,82}\right)^5} + 0,464 \cdot e^{-\left(\frac{A}{5,73}\right)^2} \quad (5)$$

Дифференциальная мольная энтропия адсорбции н-гептана в цеолите Li_{4,36}ZSM-5 (ΔS_d) рассчитана из изотерм и дифференциальных теплот адсорбции согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца (2) (за нуль принята энтропия жидкого н-гептана). Кривая ΔS_d во всей области заполнения каналов цеолита н-гептаном находится в отрицательной области, что указывает на плотную упаковку адсорбированных молекул в каналах цеолита Li_{4,36}ZSM-5 (рис.1в).

При адсорбции 1,3 ммоль/г ΔS_d уменьшается до -152 Дж/К·моль, что свидетельствует о сильном ограничении подвижности молекул н-гептана в области насыщения. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции проходит заметно ниже энтропии жидкого н-гептана и близка к энтропии твердого н-пентана и равна -123 Дж/К·моль, что указывает на твердоподобное состояние молекул углеводорода в каналах цеолита.

Время установления адсорбционного равновесия н-гептана в цеолите Li_{4,36}ZSM-5 в соответствии с теплотами адсорбции также волнообразно меняется с заполнением, отражая специфику адсорбционного процесса. Замедление кинетики в конце процесса, по-видимому, связано с трудностью продвижения крупных молекул н-гептана через почти заполненные каналы и перекрестья цеолита Li_{4,36}ZSM-5.

В 4 главе диссертации «**Адсорбция аммиака, диоксид углерода и н-гептана в цеолите Na_{4,36}ZSM-5**» описан анализ термодинамики основной адсорбции.

Адсорбция аммиака. Адсорбент синтезирован в Милюзэ (Франция) во фторидной среде, состав исследованного цеолита Na_{4,36}ZSM-5 (Si/Al=22) отличается высокой концентрацией катионов Na⁺ и минимальным содержанием дефектов.

Дифференциальные теплоты адсорбции аммиака в цеолите Na_{4,36}ZSM-5 представлены на рис.2а. Из рисунка видно, что теплота адсорбции меняется ступенчато. Начальная теплота адсорбции линейно падает от 110 кДж/моль

до 85 кДж/моль при адсорбции, равной 0,37 ммоль/г, затем до $a = 0,75$ ммоль/г, аммиак адсорбируется с теплотой, мало изменяющейся с заполнением ~ 84 кДж/моль. Адсорбция от 0,75 до 1,67 ммоль/г снова сопровождается резким понижением теплоты до 50 кДж/моль. В этой области можно выделить два участка с теплотой, меняющейся от ~ 84 до 63 кДж/моль в интервале адсорбции 0,75 - 1,1 ммоль/г и с теплотой, меняющейся от 63 до 50 кДж/моль в интервале 1,1 – 1,67 ммоль/г. Далее ступенеобразное понижение теплоты продолжается и на кривой мы наблюдаем еще 2 пологие ступеньки: ~ 50 кДж/моль (от 1,67 до 2,25 ммоль/г) и ~ 40 кДж/моль (от 2,25 до 3 ммоль/г).

Первые три ступеньки коррелируют с адсорбцией аммиака на катионах Na^+ , находящихся в различных кристаллографических позициях. Эти катионы условно назовем Na^{I} и Na^{II} . Аммиак адсорбируется на Na^{I} в соотношении 2:1, а на Na^{II} – 1:1. Далее это соотношение сохраняется и при насыщении на Na^{I} адсорбируется 6 NH_3 , а на Na^{II} - 3 NH_3 . Ранее (Рахматкариев Г.У. и др.// Межд. научно-практическая конф., -Шымкент, -1999, Том 1, -С.156-159.) была исследована адсорбция аммиака в цеолите NaZSM-5 с более низкой плотностью заряда – 2,9 Na/эя и показано, что на каждый катион натрия приходится по 8 молекул аммиака и что эти комплексы располагаются в перекрестьях каналов.

Изотерма адсорбции аммиака на цеолите $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ представлена на рис.2б в полулогарифмических координатах. Изотерма доведена до $a = 3,4$ ммоль/г при относительных давлениях $P/P^\circ = 0.41$ (или $P = 356,72$ мм.рт.ст.). Для описания адсорбционных равновесий на цеолите $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ использовали наиболее известную модель адсорбции на микропористых адсорбентах – теорию объёмного заполнения микропор (ТОЗМ). Для системы аммиак - $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ параметры уравнения для первого члена $a_{01} = 1,54$ ммоль/г, $E_1 = 29,8$ кДж/моль и $n_1 = 8$; для второго члена $a_{02} = 0,91$ ммоль/г, $E_2 = 18,33$ кДж/моль и $n_2 = 6$; для третьего члена $a_{03} = 1,54$ ммоль/г, $E_3 = 9,81$ кДж/моль и $n_3 = 3$; Из рисунка видно, что рассчитанные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

Энтропия адсорбции аммиака (ΔS_d) рассчитана из изотерм и дифференциальных теплот адсорбции согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца (2). На рис.2в показана зависимость изменения дифференциальной энтропии адсорбции аммиака от величины адсорбции аммиака в цеолите $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ (за нуль принята энтропия жидкого аммиака). На энтропийной диаграмме видно, что вся энтропийная кривая располагается ниже уровня энтропии жидкого аммиака и что она растет волнообразно с ростом заполнения. В начальной области энтропия достигает значения ~ -155 Дж/моль*К, что указывает на сильную локализацию аммиака при малых заполнениях. Интегральная среднемольная энтропия адсорбции (-54 Дж/моль*К) значительно ниже энтропии жидкого аммиака, что также указывает на заторможенное состояние аммиака в порах цеолита.

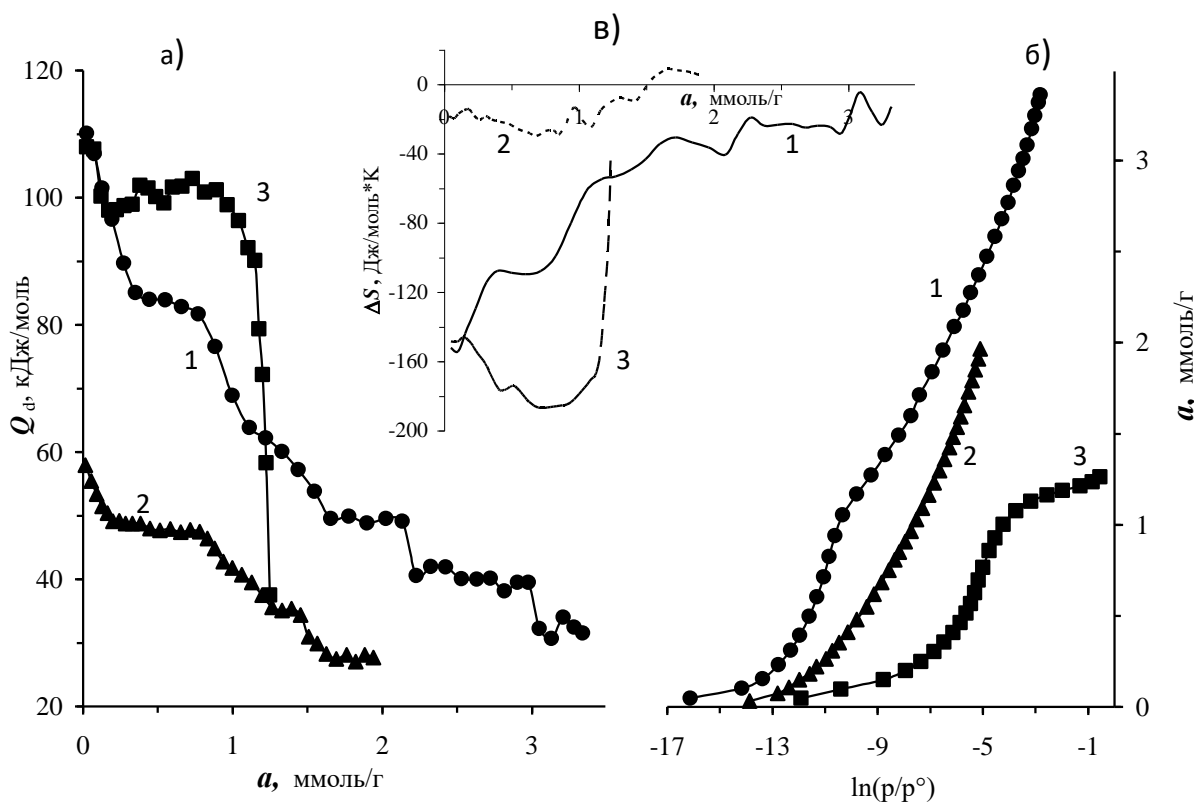


Рис.2. Дифференциальные теплоты (а), изотерма (б) и дифференциальные мольные энтропия (в) адсорбции аммиака (1), диоксид углерода (2) и н-гептана (3) в цеолите $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ при 303 К.

Полиэкстремальная зависимость времени установления адсорбционного равновесия от заполнения с многочисленными максимумами и минимумами указывает на сложность процессов, протекающих в цеолитовой матрице. В частности, NH_3/Na^+ комплексы в процессе адсорбции смещаются с равновесных позиций и мигрируют в новые позиции для насыщения своей координационной сферы.

Адсорбции диоксид углерода. Кривая дифференциальных теплот адсорбции (Q_d) диоксида углерода в цеолите $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ имеет ступенчатый характер (рис.2а). Кривая начинается с 58 кДж/моль и ступенеобразно снижается до теплоты конденсации диоксида углерода (27 кДж/моль). В начале кривая дифференциальной теплоты линейно снижается от 58 кДж/моль до 49 кДж/моль при адсорбции (a) 0,2 ммоль/г. Второй участок на уровне ~ 48,5 кДж/моль простирается до 0,45 ммоль/г. Следующая ступень простирается до $a = 0,78$ ммоль/г с теплотой снижающейся от 47,8 до 44,2 кДж/моль. Далее теплота продолжает снижаться до 35,6 кДж/моль при 1,26 ммоль/г. Последующая адсорбция CO_2 протекает постоянно с теплотой 35,1 кДж/моль до $a = 1,51$ ммоль/г. Далее теплота снижается с 31 кДж/моль до теплоты конденсации 27 кДж/моль при $a = 1,69$ ммоль/г. С теплотой равной теплоте конденсации адсорбируется еще 0,25 ммоль/г. Протяженность приведенных сегментов коррелирует с числом катионов натрия,

расположенных в различных кристаллографических позициях цеолита Na_{4,36}ZSM-5 и найденных ранее при адсорбции аммиака. На основании полученных данных можно сделать вывод, что вокруг катионов NaI координируются 3 молекулы CO₂, а вокруг катионов NaII - 2 молекулы CO₂.

Ранее в работе (Дубинин М.М. и др.//Изв.АН СССР, Сер.хим. -1989. - №11. -С.2636-2638.) было показано, что линейная квадрупольная молекула диоксида углерода взаимодействует с катионами Na в цеолите NaZSM-5 (Si/Al = 32) с образованием комплекса с двумя молекулами CO₂.

Изотерма адсорбции CO₂ на цеолите Na_{4,36}ZSM-5 исследована при температуре 303 К (рис.2б). Равновесное давление при малых заполнениях доходит до $P/P^0=9,4 \cdot 10^{-7}$. Низкие равновесные давления при которых адсорбируются молекулы CO₂ указывают на прочную адсорбцию молекул при этих заполнениях. Интересно также отметить хорошую корреляцию данных, так в области первой высокоэнергетической ступени на Q_d мы также наблюдаем перегиб на изотерме адсорбции при том же заполнении (0,2 ммоль/г). Изотерма адсорбции доведена до 1,97 ммоль/г при давлении $P=330,49$ мм рт.ст.

Изотерма адсорбции диоксид углерода на цеолите Na_{4,36}ZSM-5 удовлетворительно описывается двухчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 1,94 \cdot e^{-\left(\frac{A}{22,01}\right)^3} + 1,02 \cdot e^{-\left(\frac{A}{12,64}\right)^4} \quad (6)$$

Дифференциальная мольная энтропия адсорбции диоксида углерода в цеолите Na_{4,36}ZSM-5 (рис.2в) рассчитана из изотерм и дифференциальных теплоты адсорбции согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца.

Дифференциальная энтропия адсорбции диоксида углерода на Na_{4,36}ZSM-5 заметно ниже энтропии жидкого диоксида углерода ($S_{ж}^0$) до адсорбции двух молекул CO₂ на катионе и она растет волнообразно с ростом заполнения. В начальной области энтропия достигает значения ~ -18 Дж/моль*К, что указывает на сильную локализацию диоксида углерода при малых заполнениях. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции равна -13,41 Дж/моль*К и значительно ниже энтропии жидкого диоксида углерода, что указывает на слабо локализованное состояние молекул CO₂ в цеолитовой матрице.

При адсорбции CO₂ в цеолите Na_{4,36}ZSM-5 в начальной области заполнения процесс длится в среднем 50 минут. Начиная с заполнения 0,31 ммоль/г, процесс замедляется и при адсорбции 0,68 ммоль/г достигает максимума (2,9 час). Далее процесс адсорбции ускоряется до 1,4 часа. Потом при адсорбции 1,2 ммоль/г проходит 2-ой максимум, далее ускоряется и при адсорбции 1,54 ммоль/г равновесие устанавливается за 30 минут. Сложный характер кривой времени установления адсорбционного равновесия отражает специфику адсорбции в каналах силикалита. Отчасти это связано с процессами миграции катионов в каналах цеолита Na_{4,36}ZSM-5.

Адсорбция н-гептана. Дифференциальные теплоты адсорбции н-гептана в бездефектном цеолите Na_{4,36}ZSM-5 измерены при температуре 303К.

Теплоты адсорбции н-гептана в цеолите Na_{4,36}ZSM-5 при малых заполнениях (до 0,17 ммоль/г) понижаются от 107 кДж/моль до 98 кДж/моль (рис.2а). Причиной завышенных теплот при малых заполнениях являются катионы натрия, с которыми н-гептан взаимодействует за счет индукционного эффекта. Вклад в общую энергию адсорбции индукционной составляющей равна 15,5 кДж/моль.

При высоких заполнениях (более 0,17 ммоль/г) наблюдается незначительное увеличение теплоты до 98,8 кДж/моль при адсорбции 0,33 ммоль/г, которое затем понижается до 95,4 кДж/моль (при адсорбции от 0,38 до 0,54 ммоль/г). Далее кривая теплоты адсорбции н-гептана в цеолите Na_{4,36}ZSM-5 незначительно растет, проходит через максимум (103 кДж/моль при 0,73 ммоль/г), затем снижается до 90 кДж/моль при 1,15 ммоль/г. В конце процесса теплоты адсорбции резко падают до теплоты конденсации н-гептана ($\lambda = 27$ кДж/моль) при адсорбции 1,25 ммоль/г.

В целом теплота адсорбции мало меняется с ростом заполнения. Незначительный рост его (на ~3 кДж/моль), характерный для адсорбции углеводородов в каналах цеолитов, обусловлен взаимодействием адсорбирующихся молекул между собою. Высокие теплоты адсорбции н-гептана в Na_{4,36}ZSM-5 обусловлено высоким потенциалом дисперсионных сил в каналах цеолита.

Изотерма адсорбции н-гептана в цеолите Na_{4,36}ZSM-5 исследована при температуре 303К. При малых заполнениях равновесие устанавливается при относительном давлении $P/P^0=5 \cdot 10^{-4}$, а при насыщении адсорбция доходит до 1,26 ммоль/г при относительном давлении $P/P^0=0,58$ (44,46 мм рт.ст., рис.2б). Если принять плотность н-гептана в цеолите такую же, как у нормальной жидкости при температуре опыта (303К) и рассчитать объем, занимаемый молекулой н-гептана при насыщении, то получится, что н-гептан занимает ~0,185 см³/г сорбционного объема цеолита Na_{4,36}ZSM-5, что составляет около ~100% реального объема. Этот результат указывает на отсутствие заметных количеств аморфной фазы в образце, и что мы имеем дело с хорошо окристаллизованным образцом.

Изотерма адсорбции н-гептана в цеолите Na_{4,36}ZSM-5 хорошо описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a=0,233\exp[-(A/26,21)^4]+0,399\exp[-(A/15,73)^5]+0,534\exp[-(A/11,86)^7]$$

Дифференциальная мольная энтропия адсорбции н-гептана в цеолите Na_{4,36}ZSM-5 (ΔS_d) рассчитана из изотермы и дифференциальных теплот адсорбции, согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца (за ноль принята энтропия жидкого н-гептана).

Кривая ΔS_d во всей области заполнения каналов цеолита н-гептаном находится в отрицательной области, что указывает на плотную упаковку адсорбированных молекул в каналах цеолита Na_{4,36}ZSM-5 (рис.2в). При адсорбции 1,0 ммоль/г ΔS_d уменьшается до -177 Дж/К*моль, что свидетельствует о сильном ограничении подвижности молекул н-гептана в области насыщения. Среднемольная интегральная энтропия адсорбции

проходит заметно ниже энтропии жидкого н-гептана и равна $-156 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$, что значительно ниже энтропии жидкого н-гептана и указывает на твердоподобное состояние молекул углеводорода в каналах цеолита.

Время установления адсорбционного равновесия н-гептана в цеолите $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$, также волнообразно меняется с заполнением, отражая специфику адсорбционного процесса. На кривой можно выделить три максимума. Первый обусловлен адсорбцией н-гептана на катионах Na^+ . Замедление кинетики в конце процесса, по-видимому, связано с трудностью продвижения адсорбированных молекул н-гептана в различных сегментах цеолита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе представлены прецизионные данные изотерм и полных термодинамических характеристик адсорбции аммиака, диоксида углерода и н-гептана в бездефектном цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ и $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$, выявлен ступенчатый характер изменения теплот адсорбции изученных систем с заполнением поверхности. Найдена корреляция между адсорбционно-энергетическими характеристиками кристаллохимическим строением цеолитов и впервые выявлен молекулярный механизм адсорбции аммиака, диоксида углерода и н-гептана в цеолитах $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ и $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ во всей области заполнения. По результатам диссертационной работы могут быть сформулированы следующие наиболее существенные выводы.

2. Установлено, что катионы Li^+ располагаются в экранированных позициях кристаллической решетки цеолита ZSM-5. Адсорбция специфически взаимодействующих молекул приводит к миграции катионов Li^+ из решетки цеолита в перекрестья и каналы и формированию в них ион/молекулярных комплексов различной кратности.

3. Установлено что, в цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ аммиак вначале адсорбируется на протонах H^+ и катионах Li^+ в соотношении 1:1. При насыщении на протонах и катионах адсорбируется по 6 молекул аммиака. Подвижность аммиака в каналах цеолита заторможена.

4. Установлено что, 5 молекул CO_2 последовательно адсорбируются на H^+ . Катионы Li^+ благодаря своим малым размерам располагаются в побочных каналах, и поэтому, не в состоянии образовывать полноценную связь с молекулами диоксида углерода.

5. Установлено что, плотность заряда существенно влияет на механизм адсорбции, энергетику адсорбции и количество адсорбированных молекул. С увеличением плотности заряда на 22 % в цеолите LiZSM-5 адсорбция молекул диоксида углерода и аммиака увеличивается на 15%.

6. При адсорбции н-гептана в цеолите $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ молекулы адсорбата заполняют все пространство цеолита с энергией в среднем $93,7 \text{ кДж/моль}$. Состояние молекул углеводорода в каналах цеолита твердоподобное. Установлено, что цеолит $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ содержит незначительное количество мезопор.

7. Обнаружены 2 энергетически различающиеся центры адсорбции в цеолите $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$. Этими центрами являются катионы Na^+ в различной координации к структурному кислороду. Выделены 2 кристаллографические позиции I и II и локализованные в них катионы Na^+ I и Na^+ II соответственно. Аммиак адсорбируется на катионах цеолита $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ в позиции Na^+ I в соотношении 2:1, а на Na^+ II – 1:1. Далее это соотношение сохраняется и при насыщении на Na^+ I адсорбируется 6 NH_3 , а на Na^+ II - 3 NH_3 . При адсорбции диоксида углерода в цеолите $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ вокруг катионов Na^+ I координируются 3 молекулы CO_2 , а вокруг катиона Na^+ II - 2 молекулы CO_2 .

8. В процессе адсорбции н-гептана в цеолите $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ длинная молекула н-гептана (11,5 Å) взаимодействует в среднем с 2,64 катионами натрия. Состояние молекул углеводорода в каналах цеолита твердоподобное. Н-гептан занимает ~0,185 см³/г сорбционного объема цеолита $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$, что составляет около ~100% реального объема и подтверждает, что структура цеолита хорошо окристаллизована и не содержит заметных количеств мезопор.

9. Результаты проведенных исследований были испытаны в ООО «Шуртангаз кимё мажмуаси» и получены положительные результаты. Полученные результаты исследований будут служить научной основой в дальнейшем в разных областях, в частности сушки природного газа и нефтепродуктов, при получении очищающих и высокоэффективных цеолитовых катализаторов от местного сырья.

**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 INORGANIK CHEMISTRY

JUMABOYEVA ZEBO ZIYODULLAYEVNA

**ISOTHERMS AND HEATS OF VAPOR ADSORPTION OF AMMONIA,
CARBON DIOXIDE AND N-HEPTANE IN ZEOLITES $\text{Li}_{4.36}\text{ZSM-5}$ AND
 $\text{Na}_{4.36}\text{ZSM-5}$**

02.00.11–Colloidal and Membrane Chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) IN CHEMISTRY**

Tashkent-2021

The dissertation subject of doctor of philosophy (PhD) degree was registered at the Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2021.1.PhD/K372.

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.

Scientific supervisor:

Yakubov Yuldosh Yusupboyevich
doctor of chemical science, senior researcher

Official Opponents:

Akhmedov Ulug Karimovich
doctor of chemical science, professor

Bahronov Xayot Nurovich
doctor of philosophy, docent

Leading organization:

**Namangan institute of engineering-
technological**

Defense will take place on 6 january 2022 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 23). (Address: 77-a, Mirzo Ulugbek Street, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60).

Abstract of dissertation was mailed by december 24, 2021 year.
(mailing report № 23, December 24, 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.

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

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is to define the basic thermodynamic properties and mechanism of adsorption of gases and vapors in zeolites $\text{Li}^{+}_{4,36}\text{ZSM-5}$ and $\text{Na}^{+}_{4,36}\text{ZSM-5}$.

The object of the research is the adsorbent $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ and $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ zeolites were selected as the object of study. Elemental cell composition of zeolites NaZSM-5 - $\text{Na}_{4,36}\text{Al}_{4,36}\text{Si}_{91,64}\text{O}_{192}$; $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ - $\text{N}_{1,46}\text{Li}_{2,9}\text{Al}_{4,36}\text{Si}_{91,64}\text{O}_{192}$ and adsorbents used ammonia, CO_2 and n-heptane.

The scientific novelty of the research is:

Basic thermodynamic characteristics (ΔN , ΔG and ΔS) and isotherms of adsorption of ammonia, CO_2 and n-heptane in $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ and $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ zeolites were obtained;

The molecular mechanism of adsorption of ammonia, CO_2 and n-heptane in all saturation domains of $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ and $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ zeolites has been studied.

In $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ zeolite, ammonia is first adsorbed on Na^{+} protons, then in a monocomplex with Li^{+} cations, in which 6 molecules of ammonia are adsorbed on protons and cations, and the mobility of ammonia in the zeolite channels is determined.

In $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ zeolites, scrutinized that 5CO_2 molecules are sequentially adsorbed on the H^{+} cation to form the $5\text{CO}_2 / \text{H}^{+}$ complex, which is located in the side channels due to the small size of the lithium cations, so they are not completely bound to carbon dioxide. In the zeolite $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$, adsorption was proved to occur at 2 energy centers with the formation of dimer and trimer complexes.

As a result of adsorption experiments on $\text{Li}_{4,36}\text{ZSM-5}$ zeolites, the sorption volume of n-heptane ($0.21 \text{ cm}^3 / \text{g}$) is 10% higher than the theoretical volume, which indicates that the zeolite has a small number of meshes, the induction contribution of n-heptane to the total adsorption energy is $16 \text{ kJ} / \text{mol}$, and for zeolite $\text{Na}_{4,36}\text{ZSM-5}$ was proved to be $15.5 \text{ kJ} / \text{mol}$.

It has been found that the charge density of zeolites has a significant effect on the adsorption mechanism, the adsorption heat, and the amount of adsorbed molecules.

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

Results based on differential heat, isotherm, entropy and thermokinetics of adsorption obtained by adsorption-calorimeter method in zeolites MFI (ZSM-5) used to determine the mechanisms of sorption properties in coordination compounds of different structures in the fundamental project FA-F7-012 "Synthesis of new mixed ligand coordination compounds of polyfunctional series metals, specificity of their structure, reactivity and scientific basis of biological properties" used in the fundamental project on the definition of mechanisms of sorption properties in coordination compounds of different structure (Handbook of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan dated February 16, 2021 № 4 / 1255-468). As a result, the functional groups of the coordination compounds with sorbent

properties, the nature and energies of the bonds were determined, the adsorption properties as well as thermodynamic properties were determined. № Reference No. 4 / 1255-468). As a result, the functional groups, the nature and energies of the bonds in the coordination compounds with sorbent properties were determined, and the adsorption properties as well as the thermodynamic properties were determined;

Zeolite analogues of ZSM-5 are added in future plans to “Shurtangaz Chemical Complex” LLC environmental hazardous additives in natural gas are included in the long-term plans of JSC "Uzbekneftegaz" for the treatment of harmful substances such as carbon dioxide, sulfur compounds and ammonia, which will be implemented in 2022-2025. (Reference of Uzbekneftegaz JSC No. 03-17-5 / 195 dated December 13, 2021). As a result, the zeolites studied allowed the addition of natural gas to increase the degree of purification from carbon dioxide and sulfur compounds by 3-9 times, as well as to increase the degree of purification of harmful ammonia from natural gas by 81%;

Methods of drying water vapor in zeolite columns with the help of ZSM-5 type zeolite analogues are included in the long-term plans of Uzbekneftegaz JSC for 2022-2025. (Reference of Uzbekneftegaz JSC No. 03-17-5 / 195 dated December 13, 2021). As a result, the separation of natural gas from water vapor was reduced from the allowable values, ie to 1.1 ppm.

The structure and volume of the thesis. The content of the dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation was 97 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть, I part)

1. Жумабоева З.З. Калориметрические исследования адсорбции аммиака в цеолите NaZSM-5// Узб.хим.журн. 2010. № 3. С. 10-14. (02.00.00, № 6);
2. Рахматкариев Ф.У., Жумабоева З.З. Изотерма, дифференциальные теплоты, и энтропии адсорбции н-гептана на цеолите LiZSM-5// Узб.хим.журн. 2011. № 3. С. 3-6. (02.00.00, № 6);
3. Рахматкариев Ф.У., Жумабоева З.З., Курбонов С.Д. Дифференциальные теплоты и изотерма адсорбции н-гептана в цеолите NaZSM-5// Узб.хим.журн. 2011. № 4. С. 3-6. (02.00.00, № 6);
4. Рахматкариев Ф.У., Жумабоева З.З., Курбонов С.Д., Якубов Й.Ю., Абдурахмонов Э.Б., Долиев Г.А. Изотерма и теплоты адсорбции диоксида углерода в цеолите Li_{4,36}ZSM-5// Узб.хим.журн. 2012. № 6. С. 12-14 (02.00.00, № 6);
5. Рахматкариев Ф.У., Жумабоева З.З., Курбонов С.Д., Якубов Й.Ю. Изотерма и теплоты адсорбции диоксида углерода в цеолите Li_{4,36}ZSM-5// Узб.хим.журн. 2013. №.1 С.16-19 (02.00.00, № 6);
6. Рахматкариев Ф.У., Жумабоева З.З., Курбонов С.Д., Якубов Й.Ю. Адсорбция аммиака в цеолите LiZSM-5// Узб.хим.журн. 2014. №.1 С.22-27. (02.00.00, № 6);
7. Jumaboyeva Zebo, Yuldosh Yakubov. Differential Heat of Ammonia Absorption in Pentasil Type Zeolites //International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 7, Issue 12 , October 2020. PP. 15230-15235. (05.00.00, № 8);
8. Жумабоева З.З., Якубов Й.Ю. Energy of adsorption of n-heptane in zeolite NaZSM-5// Scientific and technical journal of NamIET. ISSN 2181-8622, VOL 6 – Issue (3) 2021, pp. 151-156. (02.00.00, № 18);
9. Жумабаева З.З., Якубов Й.Ю., Курбонов С.Д. ZSM-5 tipidagi seolitlarda uglerod IV oksidining adsorbsiya energetikasi// Бухоро муҳандислик-технология институти Фан ва технологиялар тараққиёти журнали, ISSN 2181-8193, 6-сон, Бухоро-2021, б. 34-36. (02.00.00, № 14);

II бўлим (II часть, II part)

- 1.Жумабоева З.З., Рахматкариев Ф.У., Дифференциальные теплоты адсорбция CO₂ в цеолите LiZSM-5// Материалы XIV Всеросс. симп. с участием иностр. ученых. «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Москва-Клязьма, 26-30 апрель. 2010 г.ст.100
- 2.Жумабоева З.З. Дифференциальные теплоты и изотерма адсорбции аммиака в цеолите LiZSM-5//“ Научно-практической конференции молодых

ученых «Высокотехнологичные разработки – производству», посвященной Году гармонично развитого поколения, Ташкент, 16-17 июня 2010г. С.23-25

3.Рахматкариев Ф.У., Жумабаева З.З., Курбонов С.Д. Дифференциальные теплоты, изотерма и энтропии адсорбции н-гептана в цеолите LiZSM-5//“ Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами» Карши 20-21 мая 2011г. С. 99-100

4.Рахматкариев Ф.У., Жумабаева З.З., Курбонов С.Д. Адсорбции н-гептана в цеолите NaZSM-5//“ Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами» Карши 20-21 мая 2011г. С. 164-165

5.Жумабаева З.З., Якубов Й.Ю., Курбонов С.Д. Изотерма, мольная дифференциальная энтропия и время установление адсорбционного равновесия диоксид углерода в цеолите Na_{4,36}ZSM-5// КИМЁНИНГ ДОЛЗАРБ МУАММОЛАРИ мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. 2021 йил 4-5 февраль. Тошкент-2021. Б.

6.Жумабаева З.З. Дифференциальные теплоты и изотерма адсорбции аммиака в цеолите Na_{4,36}ZSM-5//КИМЁНИНГ ДОЛЗАРБ МУАММОЛАРИ мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани. 2021 йил 4-5 февраль. Тошкент-2021. Б. 199-200.

7.Жумабаева З.З., Якубов Й.Ю. LiZSM-5 русумидаги цеолитда углерод (IV) оксидининг адсорбция иссиқлиги// O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti «Kimyo va kimyoviy texnologiya yo'nalishidagi dolzarb muammolar» mavzusidagi respublika anjumanining materiallari to'plami. Toshkent 2021 yil, 20-21 dekabr, bb. 208-209.

8.Жумабаева З.З., Якубов Й.Ю. LiZSM-5 русумидаги цеолитда углерод (IV) оксидининг адсорбция изотерма ва энтропияси// O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti «Kimyo va kimyoviy texnologiya yo'nalishidagi dolzarb muammolar» mavzusidagi respublika anjumanining materiallari to'plami. Toshkent 2021 yil, 20-21 dekabr, bb. 273-274.

9. Жумабаева З.З., Якубов Й.Ю., Курбонов С.Д. Изотерма адсорбция н-гептана в цеолите Na_{4,36}ZSM-5// International Conference on research in sciences, Education and Humanities Shvetsariya 2021 г., 30 декабрь с. 3-6.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журналы» таҳририяида 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: 3,25. Адади 100. Буюртма № 19/21.

Гувоҳнома № 851684.
«Тирограф» МЧЖ босмаҳонасида чоп этилган.
Босмаҳона манзили: 100011, Тошкент ш., Беруний кўчаси, 83-уй.