

**НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
PhD.03/30.12.2019. К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

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

**НУРИДИНОВ ОЛИМЖОН КУТБИДИНОВИЧ**

**НАНОСТРУКТУРАЛИ ЦЕОЛИТЛАРДА КЕНГ ДИАПАЗОНЛИ  
МУВОЗАНАТЛАШГАН БОСИМ ВА ҲАРОРАТДА H<sub>2</sub>O ҲАМДА CO<sub>2</sub>  
АДСОРБЦИЯ МЕХАНИЗМЛАРИ**

**02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси**

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

**Наманган–2022**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**  
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)**

**Нуридинов Олимжон Кутбидинович**

Наноструктурали цеолитларда кенг диапазонли мувозанатлашган босим ва ҳароратда H<sub>2</sub>O ҳамда COS адсорбция механизмлари ..... 3

**Нуридинов Олимжон Кутбидинович**

Механизмы адсорбции H<sub>2</sub>O и COS в широком интервале равновесных давлений и температур в наноструктурированных цеолитах ..... 21

**Nuridinov Olimjon Kutbidinovich**

The mechanism of adsorption of H<sub>2</sub>O and COS in a wide range of equilibrium pressure and temperature in nanostructured zeolites ..... 39

**Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати**

**Список опубликованных работ**

List of published works ..... 42

**НАМАНГАН МУХАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ  
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
PhD.03/30.12.2019. К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

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

**НУРИДИНОВ ОЛИМЖОН КУТБИДИНОВИЧ**

**НАНОСТРУКТУРАЛИ ЦЕОЛИТЛАРДА КЕНГ ДИАПАЗОНЛИ  
МУВОЗАНАТЛАШГАН БОСИМ ВА ҲАРОРАТДА H<sub>2</sub>O ҲАМДА CO<sub>2</sub>  
АДСОРБЦИЯ МЕХАНИЗМЛАРИ**

**02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси**

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

**Наманган–2022**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2022.2.PhD/К509 рақам билан рўйхатга олинган.**

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

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

**Илмий раҳбар:**

**Эргашев Ойбек Каримович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

**Акбаров Хамдам Икромович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Салиханова Дилноза Саидакбаровна**  
техника фанлари доктори, профессор

**Етакчи ташкилот:**

**Тошкент кимё-технология институти**

Диссертация ҳимояси Наманган муҳандислик-технология институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи PhD.03/30.12.2019.К/Т.66.02 рақамли илмий кенгашнинг 2022 йил «12» ноябрдаги соат 09<sup>00</sup> да ўтадиган мажлисида бўлади (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7. Тел.: (+99869) 228-76-75, факс: (+99869) 228-76-71, e-mail: [nei\\_info@edu.uz](mailto:nei_info@edu.uz)).

Диссертация билан Наманган муҳандислик-технология институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (184-рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7. Тел.: (+99869) 228-76-75, факс: (+99869) 228-76-71.

Диссертация автореферати 2022 йил «29» октябрь куни тарқатилди.  
(2022 йил «29» октябрдаги № 11 рақамли реестр баённомаси)

**И.Т.Шамшидинов**

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

**Д.Ш.Шерқўзиёв**

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

**А.С.Боймирзаев**

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

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертация аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва талабгорлиги.** Дунё нефть-газ саноатида табиий газларни қуритиш, нордон газлардан тозалашда ва нефтни қайта ишлашда маҳсулот таркибида қоладиган турли хил олтингугуртли бирикмалар маҳсулот сифатига салбий таъсир кўрсатади ва технологик қурилмалар коррозиясига сабаб бўлади. Табиий газни қуритиш ва нордон газлардан, жумладан углерод оксисулфид газидан тозалаш муҳим масалалардан бири ҳисобланади. Кўшимчалардан тозалаш адсорбцион усулда, юқори сорбцион хусусиятга эга микроғовакли адсорбентлар ёрдамида амалга оширилади. Тозалашда ҳосил бўладиган ишлатилган адсорбентларининг миқдори йилдан йилга кўпайиб бормоқда. Юқори сорбцион хусусиятини сақлаган ҳолда цеолитларни қайта тиклаш усуллари аниқлаш ва олинган натижалар асосида илмий ва амалий янгиликларга эришиш муҳим аҳамиятга эга.

Бугунги кунда жаҳонда адсорбция жараёнлари учун наноструктурали цеолитларни адсорбция механизмларини аниқлаш уларни самарали қайта тиклаш технологиясини яратиш бўйича илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу борада, ишлатилган микроғовакли цеолитларнинг таркибини аниқлаш; цеолит регенерацияси учун оптимал шароитларни аниқлаш; селектив хусусиятига эга цеолитлар регенерациялаш учун зарур шароит ва реагентлар танлаш; регенерацияланган цеолитларнинг тўлиқ термодинамик хусусиятларини аниқлаш; цеолит матричасида кутбли ва кутбсиз молекулалар адсорбциясида содир бўладиган катионлар кўчиб ўтиш (миграция) қонуниятини ўрганиш; цеолитларни самарали регенерациялаш технологиясини яратишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда кимё саноатини жадал ривожлантириш, янги ишлаб чиқариш қувватларини яратиш, рақобатбардош маҳсулотларнинг турларини ва ҳажми кенгайтишига олиб келмоқда. Жумладан адсорбентлар ва цеолитлар синтез қилиш, ишлатилган цеолитларни қайта тиклаш технологияларини ривожлантириш бўйича илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришга қаратилган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегиясининг учинчи йўналишида «Нефт-газ соҳасида трансформация жараёнларини жадаллаштириш орқали табиий газ таъминотида ижтимоий ҳимоя кафолатлари белгиланган ҳолда бозор механизмларини жорий этиш»<sup>1</sup> вазифалари белгиланган. Бу борада, жумладан ишлатилган цеолитларни сорбцион хусусиятини қайта тиклаш бугунги кунда муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 21 августдаги ПҚ-4805 «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрельдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибдорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарорлар, 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон Ўзбекистон Республикасини янада

---

<sup>1</sup>Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПФ-60 «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида» тўғрисидаги фармони

ривожлантиришга қаратилган «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг таракқиёт стратегияси тўғрисида»ги Фармони ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ ҳолда бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Дунёда олиб борилаётган тадқиқот ишларида асосан цеолитларнинг структураси ва уларда катионлар жойлашиш ҳолати кўпроқ ёритилган бўлиб, сув, углерод оксисульфиди молекулалари адсорбция жараёнлари механизми, молекуляр термодинамик хусусиятлари ҳақида маълумотлар кам учрайди.

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

Ўзбекистонда А.А. Агзамхожаев, С.С. Хамраев, С.З. Мўминов, И.Д. Эшметов, Д.С. Салиханова, Ш.А.Кулдашевлар Ангрен кўмири ва гил минералларига, Ҳ.И. Акбаров, А.Ю. Яркуловлар полимер-кремнезем гибрид нанокөмпозитларга ҳар хил молекулалар адсорбциясини вакуумли магбен курилмасида ўрганишган. Мамлакатимизда к.ф.д., профессор Г.У. Раҳматқариев раҳбарлигида илмий мактаб яратилган бўлиб, унинг вакиллари Эргашев О.К., Раҳматқариева Ф.Г., Бахронов Х.Н., Абдурахмонов Э.Б., Жумаева Д.Ж., Якубов Й.Ю., Долиев Ғ.А., Абдулхаев Т.Д., Коххаров М.Х. ва бошқалар томонидан А, X, Y ва LSX русумидаги цеолитлар, гил минераллари, аэросил, мусковит, силикалит, рутил ва бошқа адсорбентларни юқори вакуумли адсорбцион микрокалориметрик курилмада борадиган адсорбцион жараёнлар механизмини тўлиқ ёритиш бўйича катта ҳажмдаги тадқиқотларни амалга оширилган.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган илмий тадқиқот муассасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-А7-Т167 рақамли «А ва X русумидаги цеолитларда ютилиш жараёни молекуляр структурали ва термодинамик тадқиқ, табиий газни тозалаш мақсадида сорбентларни ишлаб чиқаришни ташкил этиш учун инновацион ривожланишининг асоси» (2012-2016йй.) ва Наманган муҳандислик-технологиялар институтида бажарилган МУ-ФЗ-2017102584 рақамли «NaLTA, CaLTA ва содалит молекуляр ғалвирларида мезбон-

мехмон боғланиш механизмлари» (2018-2019йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалари доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** дастлабки ва регенерацияланган СаА, NaX цеолитларида сув, углерод оксисульфид, карбонат ангидрид молекулалари адсорбциясини тўлиқ термодинамик хусусиятларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

СаА, СаNaА, NaX цеолитларида сув, углерод оксисульфид молекулаларини изостерик адсорбцияси, шунингдек регенерацияланган СаА, NaX цеолитларида сув ва углерод (IV) оксиди молекулалари адсорбциясининг изотермалари, дифференциал иссиқлиги, энтропия ва термокинетикаси тавсифларни аниқлаш;

Адсорбцион изотермаларни тадқиқ қилиш ва уларни микроғоваклар ҳажмий тўлдириш назариясига тегишли бўлган тенгламалар орқали тавсифлаш (МХТН);

Ишлатилган цеолитларни термокимёвий ва микротўлқин таъсирида сорбцион хусусиятларини қайта тиклаш усулларини такомиллаштириш;

Дастлабки ва регенерацияланган цеолитлар бўшлиқларидаги адсорбцион фарқлар ва бўшлиқлардаги катионларнинг кўчиб ўтиш (миграция) қонуниятини ўрганиш;

Регенерацияланган цеолитни адсорбция молекуляр механизмларини аниқлаш ва саноат корхоналарида адсорбцион имкониятларини тадқиқ этиш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида молекуляр элактр СаА ( $\text{Ca}_4\text{Na}_4[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}]$ ) ва NaX- $(\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106})$ , COS,  $\text{H}_2\text{O}$ , техник  $\text{CO}_2$  дан иборат.

**Тадқиқотнинг предмети** цеолитлар матричасида ион–молекуляр комплексларнинг шаклланиши, локализацияси, адсорбция қонуниятларини ва адсорбциянинг молекуляр механизмлари ташкил этган.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Диссертацияда физик ва коллоид-кимёвий, аналитик, адсорбцион калориметрия, тадқиқот ва таҳлил усулларидан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

изостерик усулда СаА, СаNaА, NaX цеолитларида  $\text{H}_2\text{O}$  ва COS адсорбциясининг тўлиқ термодинамик хусусиятлари аниқланган;

СаА, СаNaА, NaX цеолитларида сув адсорбцияси иссиқликлари поғонали кўринишда бўлиб, цеолит матричаси ҳар бир поғонасининг стехиметрик ўлчамларида  $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$  ва  $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Ca}^{2+}$  шаклидаги бир ва кўп ўлчамли адсорбцион кластерлари ҳосил бўлиши исботланган;

СаА цеолитида адсорбцион марказ  $\text{Ca}^{2+}$  катионлари эканлиги, бу ҳолда COS молекулалари  $\text{Ca}^{2+}$  катионлари билан  $(\text{COS})_2/\text{Ca}^{2+}$  комплекс ҳосил қилиб, NaСаА цеолитида адсорбцион марказ сифатида  $\text{Ca}^{2+}$  ва  $\text{Na}^+$  катионлари бўлиши аниқланган;

цеолитларни термик ва термооксидлаш регенерациялари микротўлқинлар иштирокида олиб борилганида жараён энергетик ва вақт жихатидан самарали бўлиши аниқланган;

регенерацияланган цеолитларнинг сорбцион хоссалари дастлабки цеолитларга нисбатан 10% га кам эканлиги аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

тадқиқотлар натижалари асосида ишлатилган цеолитларини самарали регенерациялаш усули ишлаб чиқилган;

турли мухитларни, жумладан углеводородли ёқилғиларни сув ва олтингугуртли бирикмалардан тозалаш жараёнлари учун регенерат адсорбентлар олиш технологияси ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлиги.** Кимёвий (аналитик кимё), физик-кимёвий ва адсорбцион-калориметрик таҳлиллардан фойдаланилган ҳолда, лаборатория-тажриба синовлари билан ишончлиги тасдиқланган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.**

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти физик адсорбциянинг назарий ривожланиши, ҳамда юқори аниқликка эга бўлган махсус қурилма орқали аниқлаш натижасида олинган термодинамик функциялари ўрнатилган системаларнинг физик-кимёвий константалари юзасидан олинган маълумотлар асосида ишлатилган цеолитларни регенерациялаб қайта ишлатиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти назарий молекуляр- статистик ҳисобларда, ҳамда сорбцион техниканинг аппаратлари ва жараёнларни амалий ҳисоблашда, ОТМ магистрантларига ўқиладиган физик ва коллоид кимёси бўйича махсус курсларда ва нефтгазкимё комплекснинг амалий масалалар ечимини топишда магистрлик диссертацияларда бу маълумотлардан фойдаланиш, оқова сувларни зарарсизлантириш, биогазларни қуриштириш ва олтингугуртли бирикмалардан тозалаш, резина ва чиқиндиларни қайта ишлаш корхоналари газларини токсинлардан тозалаш жараёнларида ушбу адсорбентларни ишлатишга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Дастлабки ва регенерацияланган NaX ва CaA цеолитларини адсорбцион хусусиятларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

регенерацияланган NaX цеолити ёрдамида нефть маҳсулотларини сув, олтингугуртли ва азотли бирикмалардан тозалаш технологияси «Чиноз НҚИЗ»нинг «2022-2024 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати» га киритилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2022 йил 7 сентябрдаги 02-18-8-46-сон маълумотномаси). Натижада, бензин ва дизел ёқилғиларини сув, олтингугуртли ва азотли бирикмалардан тозалаш имконини берди;

регенерацияланган CaA цеолити ёрдамида нефть маҳсулотларини олтингугуртли бирикмалардан регенерацияланган технологияси «Чиноз НҚИЗ»нинг «2022-2024 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати» га киритилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2022 йил 7 сентябрдаги 02-18-8-46-сон маълумотномаси). Натижада, бензин ва дизел ёқилғиларини сув, олтингугуртли ва азотли бирикмалардан тозалаш имконини берди.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 2 та халқаро ва 4 та Республика илмий амалий анжуманларида муҳокама қилинган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 14 та илмий иш чоп этилган. Шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола, жумладан 4 таси Республика ва 2 таси МДХда журналларда нашр этилган.

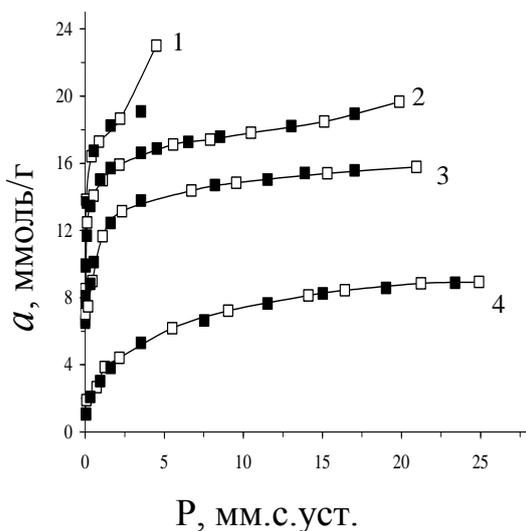
**Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши.** Диссертация таркиби кириш, олти боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 120 бетни ташкил этган.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

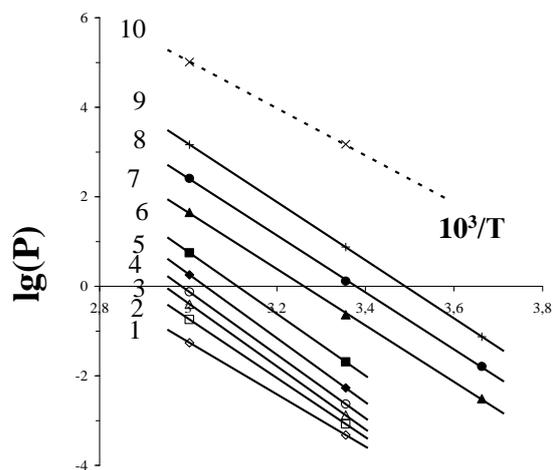
**Кириш** қисмида олиб борилган тадқиқот ишларининг долзарблиги ва зарурияти, мақсад ва вазифалари, ўрганилганлик даражаси, тадқиқот усуллари, объекти ва предмети, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантириш йўналишига мувофиқлиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш рўйхати келтирилган, чоп этилган ишлар ва диссертациянинг ҳажми, тузилиши бўйича маълумотлар берилган.

Диссертациянинг **“Наноструктурали адсорбентларнинг турлари, тузилиши ва уларнинг адсорбцион хоссалари (адабиётлар шарҳи)”** деб номланган биринчи бобида, наноструктурали адсорбентлар ҳақида умумий тушунча, сорбцион ғовақларининг структураси, цеолитларнинг адсорбцион қобилияти, газ ва буғ ҳолатдаги ноорганик бирикмаларнинг адсорбцияси бўйича тадқиқот ишлари бўйича маълумотлар келтирилган.

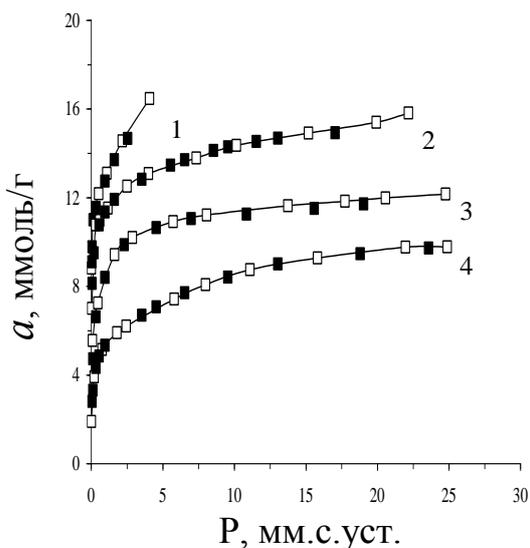
Диссертациянинг **“Наноструктурали адсорбентларда мувозанатлаш-ган босим ва ҳароратнинг кенг оралиғида сув адсорбцияси”** деб номланган иккинчи бобида СаА, NaСаА ва NaХ молекуляр ғалвирларга сувнинг адсорбцияланиши тўлиқ термодинамик функцияси ва изотермалари, ушбу цеолитларнинг термодинамик функциялари бўйича маълумотлар келтирилган. Цеолитларга сувнинг адсорбцияси бир қатор ўзига хос жихатларга эга. 1, 3 ва 5 расмларда 273, 298, 333 ва 373 К ҳароратларда NaХ, СаА ва СаNaА типдаги турли цеолитларда сув буғи адсорбциясининг изотермалари келтирилган. Дастлабки намуналарга 350-450°C ҳароратда термовакуумли ишлов берилган. Ўрганилган барча турдаги цеолитлар учун сув буғи концентрацияси кичик бўлган соҳаларда изотерманинг жуда кескин кўтарилиши хосдир.



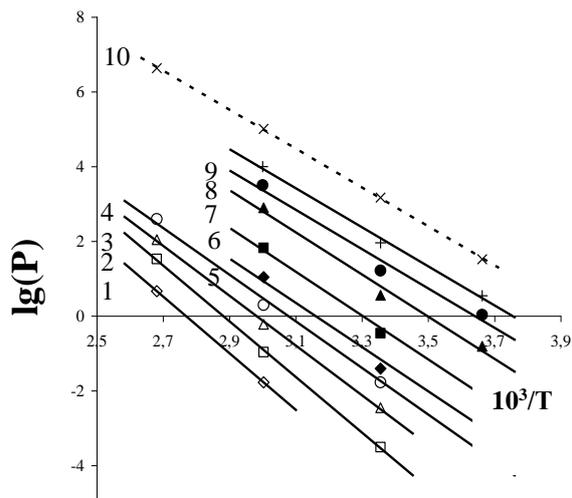
**1-расм.** NaX цеолитидаги сув буғининг адсорбцион изотермалари: 1-273 К; 2- 298 К; 3-333 К; 4-373 К. ■— МХТН ёрдамида ҳисобланган.



**2-расм.** NaX цеолитида  $H_2O$  нинг турли микдорига мос келувчи адсорбция изостералари (ммоль/г): 1-8,0; 2-9,0; 3-10,0; 4-11,0; 5-12,0; 6-13,0; 7-14,0; 8-15,0; 9-16,0; 10 - адсорбцияланмаган сув буғлари учун  $LgP_s$  нинг  $T^{-1}$  га боғлиқлиги

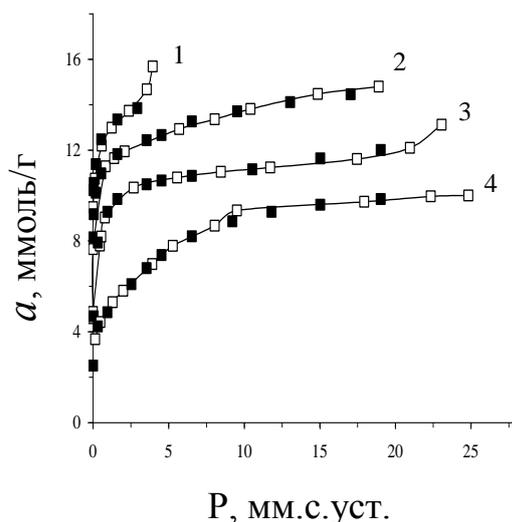


**3-расм.** CaA цеолитидаги сув буғининг адсорбцион изотермалари: 1-273 К; 2- 298 К; 3-333 К; 4-373 К. ■— МХТН ёрдамида ҳисобланган.

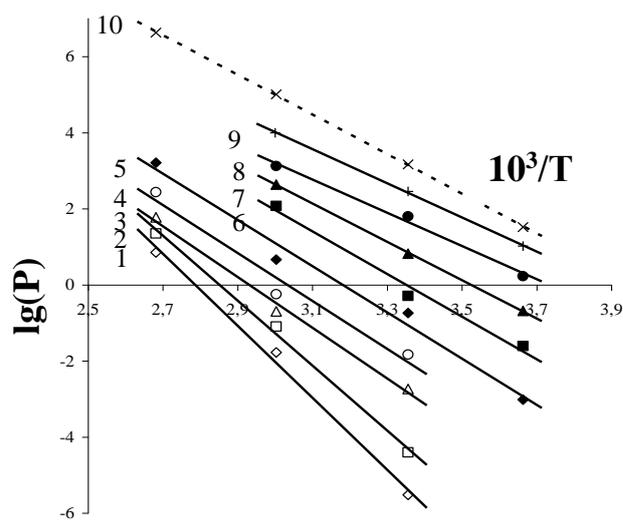


**4-расм.** CaA цеолитида  $H_2O$  нинг турли микдорига мос келувчи адсорбция изостералари (ммоль/г): 1-6,0; 2-7,0; 3-8,0; 4-9,0; 5-10,0; 6-11,0; 7-12,0; 8-13,0; 9-14,0; 10- адсорбцияланмаган сув буғлари учун  $LgP_s$  нинг  $T^{-1}$  га боғлиқлиги

Системадаги бошланғич мувозанатли босим  $10^{-4}$  мм сим.уст. дан паст. Хона ҳароратида цеолитларнинг адсорбцион хоссаси бир неча мм.лик симоб устунининг босимида максимал тўйинишдаги адсорбцион хоссасига яқин. Бу ҳолат сув буғлари микдори кўп бўлмаган газларни қуритиш учун цеолитлардан фойдаланиш истиқболлини кўрсатади. Цеолитларда сув адсорбциясининг изотермаларини МХТН нинг икки ва уч аъзоли тенгламаси билан қоникарли ёки тўлиқ тавсифлаш мумкиндир.



**5-расм.** CaNaA цеолитидаги  $H_2O$  буғининг адсорбцион изотермлари: 1-273 К; 2- 298 К; 3-333 К; 4-373 К. ■ – МХТН ёрдамида ҳисобланган.



**6-расм.** CaNaA цеолитида  $H_2O$  нинг турли миқдорига мос келувчи адсорбция изостералари (ммоль/г): 1-6,0; 2-7,0; 3-8,0; 4-9,0; 5-10,0; 6-11,0; 7-12,0; 8-13,0; 9-14,0; 10-адсорбцияланмаган сув буғлари учун  $LgP_s$  нинг  $T^{-1}$  га боғлиқлиги

Бунда, □-экспериментал нуқталар, ■- эса МХТН тенгламаси (2.5) асосида ҳисобланган.

Турли ҳароратлар учун мос тенгламалар куйида келтирилган:

NaX цеолитида  $H_2O$  учун:

$$273 \text{ К} \quad a = 18,429 \exp[-(A/15,27)^2] + 0,724 \exp[-(A/2,23)^2]$$

$$298 \text{ К} \quad a = 17,159 \exp[-(A/21,24)^2] + 7,0 \exp[-(A/0,45)^{1/2}]$$

$$333 \text{ К} \quad a = 15,722 \exp[-(A/20,29)^3] + 0,7 \exp[-(A/6,0)^6]$$

$$373 \text{ К} \quad a = 4,875 \exp[-(A/25,24)^3] + 3,467 \exp[-(A/17,43)^6] + 2,9 \exp[-(A/11,2)^7]$$

CaA цеолитида  $H_2O$  учун:

$$273 \text{ К} \quad a = 11,194 \exp[-(A/37,58)^2] + 2,8 \exp[-(A/6,65)^2]$$

$$298 \text{ К} \quad a = 12,359 \exp[-(A/26,61)^2] + 0,562 \exp[-(A/6,69)^4] + 1,549 \exp[-(A/3,16)^4]$$

$$333 \text{ К} \quad a = 11,402 \exp[-(A/23,68)^3] + 8,872 \exp[-(A/4,4)^3]$$

$$373 \text{ К} \quad a = 5,178 \exp[-(A/31,33)^6] + 5,248 \exp[-(A/16,35)^6]$$

CaNaA цеолитида  $H_2O$  учун:

$$273 \text{ К} \quad a = 12,809 \exp[-(A/20,46)^2] + 2,399 \exp[-(A/2,95)^2] + 1,758 \exp[-(A/1,1)^4]$$

$$298 \text{ К} \quad a = 13,062 \exp[-(A/21,11)^2] + 1,972 \exp[-(A/3,73)^2]$$

$$333 \text{ К} \quad a = 11,428 \exp[-(A/20,71)^3] + 0,851 \exp[-(A/5,22)^2]$$

$$373 \text{ К} \quad a = 7,739 \exp[-(A/28,77)^3] + 3,4 \exp[-(A/14,0)^5]$$

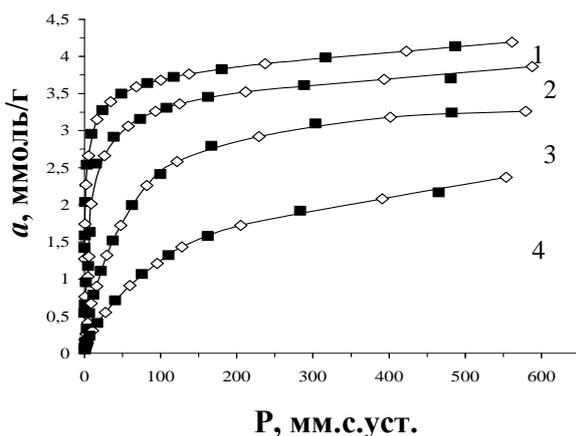
бунда,  $a$  – адсорбция катталиги (ммоль/г),  $A = RT \ln P_s/P$  – адсорбция иши (кЖ/моль). 2.4 тенгламасининг параметридан фаркли ўларок, 2.5 тенгламасида 1, 2 ва 3 индексларга эга параметрлар бу катионлардаги ўзаро таъсирларнинг тавсифларидир. Индекси 1 бўлган параметрлар катионларда ўзаро кучли таъсирда сув молекуласининг адсорбциясини тавсифлайди, индекси 2 бўлган

параметрлар-катионларда нисбатан кучсизрок таъсирларда, индекси 3 бўлган параметрлар - катионларда кучсиз таъсирлари ифодалайди.

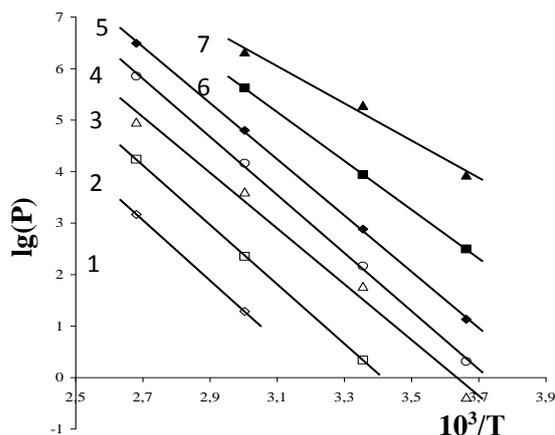
Сув молекулаларини цеолитларнинг фаол марказлари билан ўзаро адсорбцион таъсири ҳақида адсорбциянинг энергетик тавсифи бўйича хулоса қилиш мумкин. Турли ҳароратларда ўрганилган (273, 298, 333, 373К) адсорбция изотермалари асосида турли ҳарорат ва босимлар учун адсорбцион сифимга ишлов бериш доимий даражасининг изостера-линиялари ҳисобланган.

Иссиқлик маълумотлари 273-373 К оралиғида ва цеолитларнинг чегаравий улушидан (бошланишидан) то тўлиқ тўйингунга қадар ўлчанган адсорбциянинг изостералар сериялари бўйича аниқланган. 2, 4 ва 6- расмларда  $\lg P-T^{-1}$  координаталардаги цеолитларда сув буғларининг адсорбция изостералари серияси келтирилган.

Диссертациянинг “**Наноструктурали адсорбентларда мувозанатлаш-ган босим ва ҳароратнинг кенг оралиғида COS адсорбцияси**” деб номланган учинчи бобида наноструктурали CaA, NaCaA ва NaX молекуляр ғалвирларга COSнинг адсорбцияланиши тўлиқ термодинамик функцияси ва изотермалари, ушбу цеолитларнинг термодинамик функциялари бўйича тавсиялар келтирилган.



**7-расм.** CaA цеолитида COS адсорбция изотермалари: ■— МХТН ёрдамида ҳисобланган; 1- 273 К; 2- 298 К; 3- 333 К; 4- 373 К.



**8- расм.** CaA цеолитида COSнинг турли миқдорига мос келувчи адсорбция изостералари (ммоль/г): 1-0,5; 2-1,0; 3-1,5; 4-2,0; 5-2,5; 6-3,0; 7-3,5.

7-расмда COS ни CaAда турли ҳароратлардаги (273, 298, 333 ва 373К) адсорбцион изотермалари келтирилган. CaA нинг COSни адсорбциялаш қобилияти X типидagi цеолитларга қараганда 14% паст. Цеолитларда COS адсорбциясининг изотермалари икки ва уч аъзоли МХТН тенгламаларида қониқарли тасвирланади.

Қуйида турли ҳароратларда ўлчанадиган COS - CaA изотермаларнинг тенгламалари келтирилган.

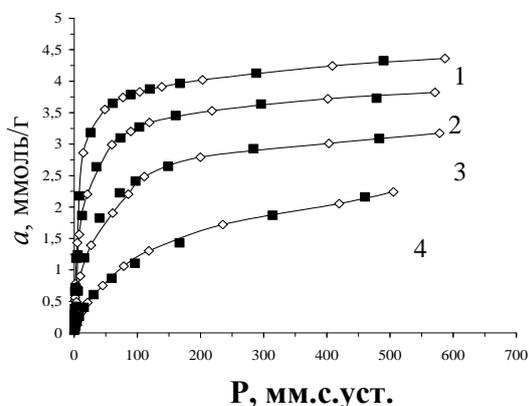
$$273 \text{ K } a = 2,95 \exp[-(A/23,96)^7] + 0,97 \exp[-(A/13,71)^4] + 0,67 \exp[-(A/5,98)^3]$$

$$298 \text{ K } a = 1,09 \exp[-(A/25,23)^{12}] + 1,62 \exp[-(A/18,27)^{20}] + 1,08 \exp[-(A/12,81)^5]$$

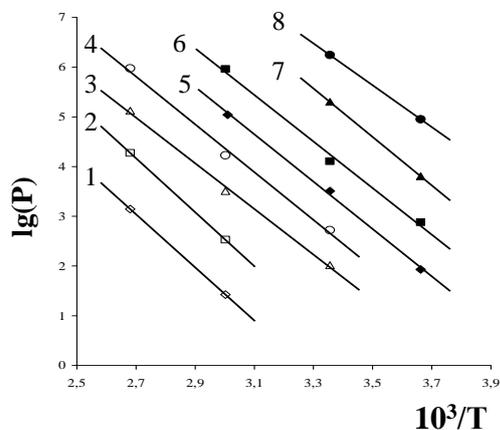
$$333 \text{ K } a = 2,14 \exp[-(A/19,05)^4] + 1,31 \exp[-(A/15,17)^7]$$

$$373 \text{ K } a = 1,53 \exp[-(A/18,18)^3] + 1,21 \exp[-(A/15,8)^6]$$

Турли ҳароратларда олинган адсорбция изотермларига асосланиб (273, 298, 333 ва 373 К), изостералар - адсорбциянинг доимий қийматларида мувозанат босимининг ҳароратга боғлиқлик чизиқлари ҳисобланди.  $\lg P - T^{-1}$  координаталардаги изостералар чизиқли бўлиб, уларнинг ҳарорат ўқига оғиши адсорбент сиртининг тўлиб бориши билан ўзгаради. (8- расм)



**9-расм.** NaCaA цеолитида COS адсорбцияси изотермалари:  
 ■— МХТН ёрдамида ҳисобланган.  
 1- 273 К; 2- 298 К; 3- 333 К; 4- 373 К.



**10-расм.** NaCaA цеолитида COSнинг турли микдорига мос келувчи адсорбция изостералари (ммоль/г): 1-0,5; 2-1,0; 3-1,5; 4-2,0; 5-2,5; 6-3,0; 7-3,5; 8-3,8.

COS – NaCaA:

$$273 \text{ K } a = 4,03 \exp[-(A/17,68)5] + 0,80 \exp[-(A/6,06)3]$$

$$298 \text{ K } a = 3,85 \exp[-(A/18,23)4]$$

$$333 \text{ K } a = 2,3 \exp[-(A/19,45)4] + 1,01 \exp[-(A/16,09)5]$$

$$373 \text{ K } a = 5,17 \exp[-(A/12,74)2].$$

Турли ҳароратларда (273, 298, 333 ва 378 К) олинган адсорбцион изотермаларга асосан, изостералар- адсорбциянинг доимий қийматларида мувозанат босимининг ҳароратга боғлиқлик чизиқлари ҳисоблаб чиқилган (9-расм).  $\lg P - T^{-1}$  координаталардаги изостералар чизиқли бўлиб, уларнинг ҳарорат ўқига оғиши адсорбент сиртининг тўлиб бориши билан ўзгаради. Изостерларнинг оғишидан адсорбциянинг изостерик иссиқликлари ҳисобланади. (10- расм)

Цеолитларда COS адсорбциясининг изотермалари икки аъзоли МХТН тенгламаларини кониқтиради ва тўлиқ ифодаланади.

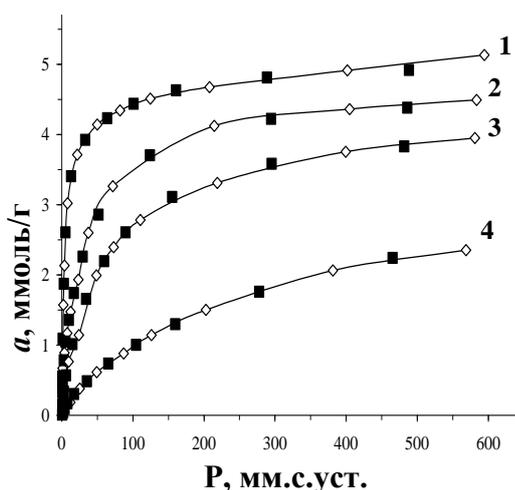
Қуйида, турли ҳароратларда ўлчанган изотермлар учун мос келадиган тенгламалар келтирилган: COS - NaX:

$$273 \text{ K } a = 3,98 \exp[-(A/19,41)7] + 1,03 \exp[-(A/10,66)4]$$

$$298 \text{ K } a = 1,62 \exp[-(A/21,5)6] + 2,9 \exp[-(A/14,0)5]$$

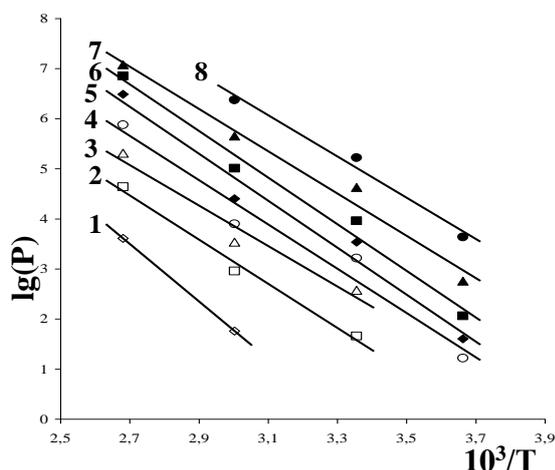
$$333 \text{ K } a = 2,06 \exp[-(A/19,31)4] + 2,146 \exp[-(A/15,01)5]$$

$$373 \text{ K } a = 0,3 \exp[-(A/22,95)7] + 4,23 \exp[-(A/12,92)3]$$



**11-расм.** NaX цеолитида COS адсорбция изотермаси:

■ – МХТН ёрдамида ҳисобланган;  
1- 273 К; 2- 298 К; 3- 333 К; 4- 373 К.



**12-расм.** NaX цеолитида COSнинг турли миқдорига мос келувчи адсорбция изостералари (ммоль/г): 1-0,5; 2-1,0; 3-1,5; 4-2,0; 5-2,5; 6-3,0; 7-3,5; 8-4,0.

Адсорбцияни турли ҳароратларда (273, 298, 333 ва 373 К) ўрганилган изотермаларига асосланиб, изостералар - адсорбциянинг доимий қийматларида мувозанат босимининг ҳароратга боғлиқлик чизиқлари ҳисобланди. (11-расм).  $\lg P \cdot T^{-1}$  координаталардаги изостералар чизиқли бўлиб, уларнинг ҳарорат ўқига оғиши адсорбент сиртининг тўлиб бориши билан ўзгаради. Изостераларнинг оғишидан адсорбциянинг изостерик иссиқликлари ҳисобланади (12-расм).

Диссертациянинг **“Наноструктурали адсорбентлар регенерациясини такомиллаштириш, NaX ва LTA цеолитларида H<sub>2</sub>O ҳамда CO<sub>2</sub> адсорбцияси”** деб номланган тўртинчи бобда цеолитларни регенерациялаш ва уларнинг тўлиқ адсорбцион хусусиятларини аниқлашга оид маълумотлар келтирилган. Ноёб адсорбцион хусусиятга эга бўлган микроғовакли адсорбентлардан адсорбатларни ажратиш мураккаблиги билан ажралиб туради. Бунда адсорбентнинг фаоллигини тиклаш учун, ишлатилган адсорбентнинг сорбцион ҳажмини максимал даражада сақлаган ҳолда ғоваклар тузилишини ўзгартирмайдиган усулни танлаш лозим. Цеолитлардан қиздирилган газлар оқимини ўтказиш одатда адсорбцияланган молекулаларни қўзғатиш ва ғоваклардан чиқариб юборишда ишлатилади.

H<sub>2</sub>S билан биргаликда бошқа кислотали газ аралашмаларининг мавжудлиги кўшимча реакцияларнинг ривожланишига олиб келади. H<sub>2</sub>S ни термик парчаланиши 400<sup>0</sup>-1700<sup>0</sup> С ҳароратда амалга ошади.

Лекин адсорбентнинг юзасида каталитик парчаланиш нисбатан паст ҳароратда амалга ошиши кузатилади.  $2(\text{H}_2\text{S})_{\text{адс}} \rightarrow (\text{H}_2\text{S}_2)_{\text{адс}} + \text{H}_2 \uparrow$

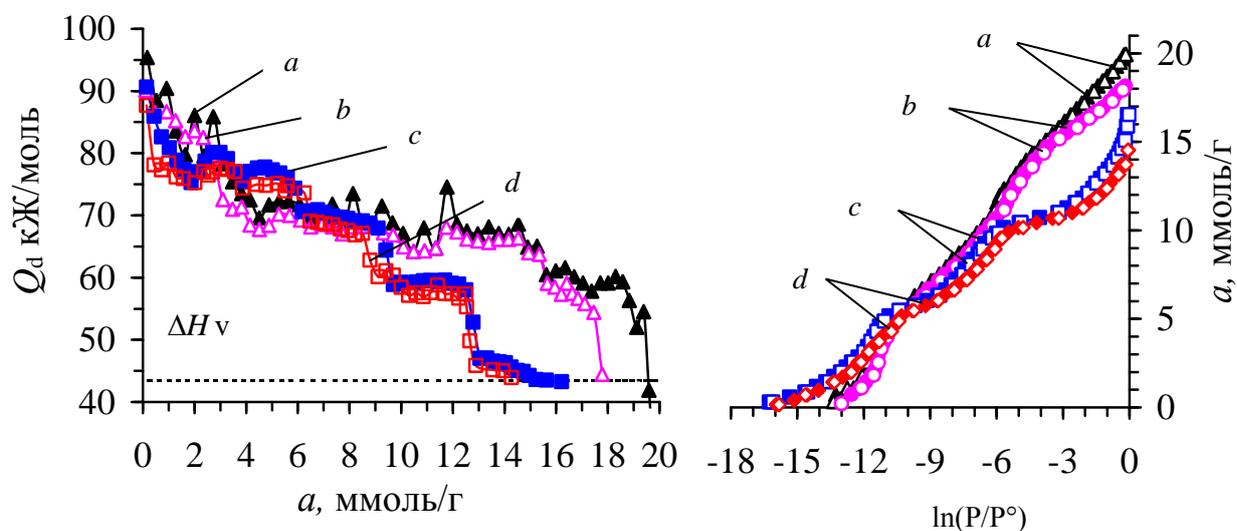
$(\text{H}_2\text{S}_2)_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + \text{S}_2 \downarrow$ . (сульфидли адсорбент юзасида жараён тезлашади)

$\text{CH}_4 + \text{S}_2 = \text{CS}_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$ .

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{COS} + \text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{CO} \rightarrow \text{C} \downarrow + \text{CO}_2$  каби каталитик жараёнлар натижасина адсорбент микроғовакларида чўкинди қолдиқлар ҳосил қилади.

Микроғоваклар сиртида чўккан углерод катлами ва олтигугурт қолдикларидан самарали тозалаш ҳозирги кунга келиб, юқори сорбцион хусусиятли адсорбентлар чуқур регенерацияси асосий муаммосидир.



**13-расм.** 303К ҳароратда NaX ва CaA цеолитларида сув адсорбцияси дифференциал иссиқлиги. Горизонтал узук чизик-конденсация иссиқлиги (a)▲-NaX (b)△-регенерацияланган NaX, (c)■-CaA (d)□-регенерацияланган CaA цеолитлари

**14-расм.** 303К ҳароратда NaX ва CaA цеолитларида сув адсорбция изотер-маси. (a)▲-NaX (b)△-регенерацияланган NaX, (c)■-CaA (d)□-регенерацияланган CaA цеолитлари ▲, ●, ■, ◆-тажриба натижалари, Δ, ○, □, ◇-MXTN тенгламаси ёрдамида ҳисобланган қийматлар

NaX цеолитида сув молекуласининг адсорбция дифференциал иссиқлиги ( $Q_d$ ) 13 (a)-расмда ва регенерацияланган NaX цеолитида 13 (b)-расмда келтирилган. Регенерацияланган NaX цеолитида сув адсорбцияси дифференциал иссиқлиги 90 кЖ/мольга, NaX цеолитида эса 95 кЖ/мольга тенг бўлади. NaX цеолитига жами 19,94 ммоль/г, регенерацияланган NaX цеолитига эса 18,15 ммоль/г сув адсорбцияланади.

Олинган маълумотлар суяқ сувнинг энтропиясига нисбатан олинган.  $Q_d$  босқичли эгри чизиғига мувофиқ адсорбцион энтропия эгри чизиғи полиэкстремал шаклга эга бўлади. Дифференциал иссиқликдаги ҳар бир поғона адсорбция энтропияси қийматларига мос келади. Ион-молекуляр комплекслар шаклланишида сув молекулалари цеолит супербўшлиқларида мустақам адсорбцияланганлигини билдиради. NaX цеолитининг бўшлиқларида сув адсорбциясининг ўртача интеграл моляр энтропияси 25,28 Ж/мол\*К ни, регенерацияланган цеолитда эса 20,02 Ж/мол\*К ни ташкил қилади.

13 (c)-расмда ва регенерацияланган CaA цеолитида 13 (d)-расмда 303 К ҳароратда CaA цеолитига сувнинг адсорбцияланиш дифференциал иссиқлиги ( $Q_d$ ) келтирилган. Узук чизиклар - 303 К ҳарорат остида ( $\Delta H_v = 43.5$  кЖ/моль) сувни конденсацияланиш иссиқлиги. CaA цеолитида сув адсорбцияси (0.14 ммоль/г дан бошланади) дифференциал иссиқлиги ~91 кЖ/моль дан бошланиб, ~0,59 ммоль/г га етганда  $Q_d=84$  кЖ/моль гача, 1,79 ммоль/г. га етгунга ( $Q_d \sim 75$  кЖ/моль) қадар чизикли пасаяди. Навбатдаги иккита молекула

( $2,99 \times 1,67 = 5$   $\text{H}_2\text{O}/\text{э.я.}$ ) адсорбция иссиқлиги 75 кЖ/мольдан 80 кЖ/моль гача ортиши, 2,14 ммоль/г. ҳосил бўлишида эса дифференциал иссиқлик яна 75 кЖ/мольгача камайиши билан боради. 6 ммоль/г. адсорбцияланишигача, яъни кейинги  $2,39 \times 1,67 = 4$  та сув молекулалари адсорбцияланишида иссиқлик дастлаб қисман кўтарилади, сўнг 70 кЖ/мольгача камаяди.  $9,58 \times 1,67 = 16$  та сув молекуласи адсорбцияланишида иссиқлик 59 кЖ/моль гача камайиб поғона ҳосил қилади.

NaX цеолитда сув адсорбция изотермаси логарифмик координаталарда ифодалангани (14(a)-расм). Тажриба натижаси асосланиб, регенерацияланган CaA цеолитида ҳам, дастлабки ҳолатдаги CaA цеолитида сув молекулалари адсорбция термодинамик қонуниятлари бўйича боради. Регенерацияланган CaA цеолити дастлабки ҳолат цеолитига нисбатан 10% га кам адсорбциялайди.

Кичик тўйиниш учун мувозанат босимлари  $P/P^\circ = 2,25 \cdot 10^{-5}$  га етади.  $\sim 0,15$  ммоль/г адсорбциягача катионларнинг умумий сонига тўғри келиб, изотерма эгилувчан кўтарилади, кейин адсорбция ортиши билан деярли тўғри чизиқли бўлади. NaX цеолитда сув адсорбция изотермаси уч хадли МХТН тенгламаси билан тасвирланади (14 (a)-расм).

$$a = 9,59 \exp[-A/30,11]^4 + 5,53 \exp[-A/15,15]^6 + 3,98 \exp[-A/5,98]^2$$

Бу ерда,  $a$  – микроғоваклардаги адсорбцияланаётган сув молекулалари сони, яъни ммоль/г,  $A = RT \ln(P^\circ/P - 1)$  ммоль/г. бугни юзадан ( $P^\circ$  босим) мувозанатли газ фазасига олиб ўтиш учун бажарилган иш ( $P$  босим).

Регенерацияланган NaX цеолитда сув адсорбция изотермаси уч хадли МХТН тенгламаси билан тасвирланади (14 (b)-расм).

$$a = 8,19 \exp[-A/28,25]^3 + 3,38 \exp[-A/10,4]^6 + 1,68 \exp[-A/4,88]^1$$

CaA цеолитига жами 16,2 ммоль/г сув молекулалари, регенерацияланган CaA цеолитига эса 14,4 ммоль/г сув молекулалари адсорбцияланади.

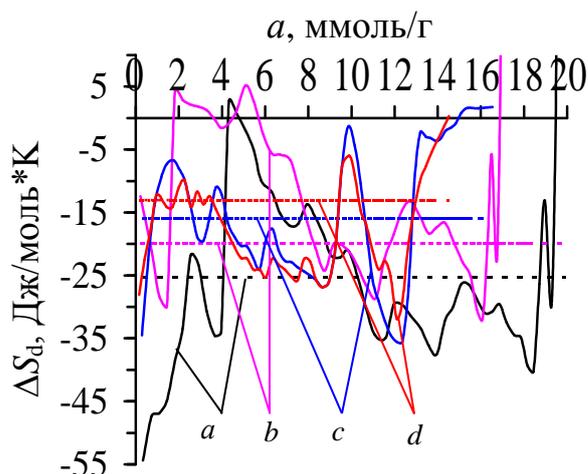
CaA цеолитида сувни адсорбцияланиши микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясини уч хадли тенгламаси (МХТН) (14 (c)-расм) орқали ифодаланди.

$$a = 6,9 \exp[A/32,09]^6 + 3,62 \exp[A/17,97]^8 + 5,8 \exp[A/2,87]^1$$

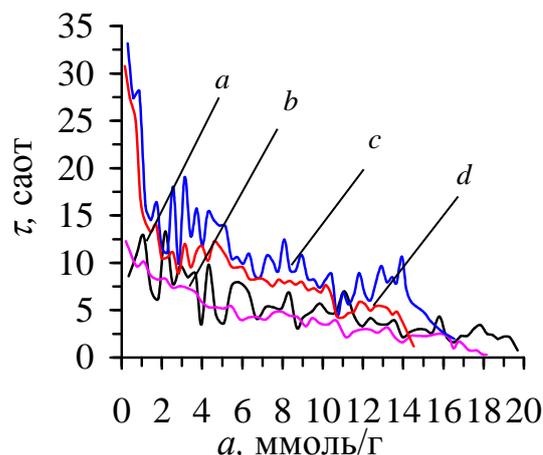
Регенерацияланган CaA цеолитда сув адсорбция изотермаси уч хадли МХТН тенгламаси билан тасвирланади (14 (d)-расм).

$$a = 6,19 \exp[-A/28,25]^3 + 3,38 \exp[-A/10,4]^6 + 4,68 \exp[-A/4,88]^1$$

Адсорбция ўртача дифференциал иссиқликлари ва адсорбция изотермалар қийматларидан фойдаланиб, NaX даги сувнинг дифференциал моляр энтропия адсорбцияси ( $\Delta S_d$ ) ҳисоблаб чиқилди (15 (a)-NaX цеолити, 15 (b)-регенерацияланган NaX цеолити). Олинган маълумотлар суяқ сувнинг энтропиясига нисбатан олинган.  $Q_d$  босқичли эгри чизигига мувофиқ адсорбцион энтропия эгри чизиги полиэкстремал шаклга эга бўлади. NaX цеолитининг бўшлиқларида сув адсорбциясининг ўртача интеграл моляр энтропияси 25,28 Ж/мол\*К ни, регенерацияланган цеолитда эса 20,02 Ж/мол\*К ни ташкил қилади.



**15-расм.** 303К ҳароратда NaX ва CaA цеолитларида сув адсорбциясининг энтропия, узук-узук чизиклар ўртача интеграл энтропияси *a)* NaX *(b)*-регенерацияланган NaX, *(c)*-CaA *(d)*-регенерацияланган CaA цеолитлари



**16-расм.** 303К ҳароратда NaX ва CaA цеолитларида сув адсорбция термодинамикаси. *a)* NaX *(b)*-регенерацияланган NaX, *(c)*-CaA *(d)*-регенерацияланган CaA цеолитлари

Адсорбция энтропиясини ҳисоблашда Гиббс-Гельмгольц формуласидан фойдаланилди.

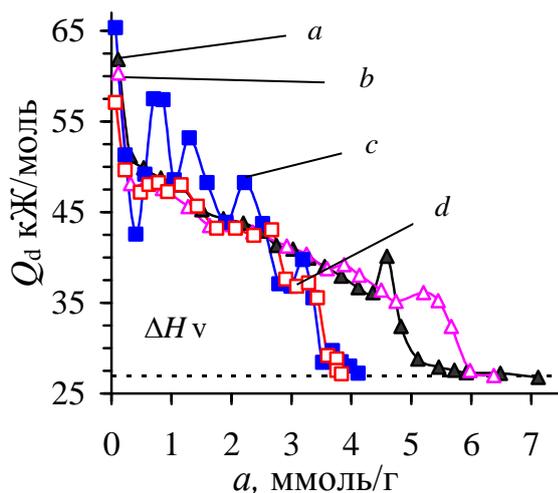
$$\Delta S_d = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_d - \lambda) + A}{T}$$

Бу ерда,  $\lambda$ -иссиқлик конденсацияси,  $\Delta H$  и  $\Delta G$ -энтальпия и эркин энергия ўзгариши,  $T$  - ҳарорат.

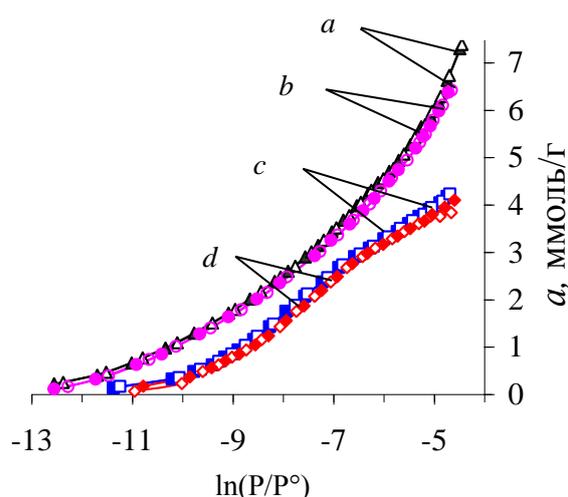
CaA цеолити (15 *(c)*-расмда, регенерацияланган CaA (15 *(d)*-расмда сув адсорбция энтропияси келтирилган. Адсорбция энтропияси дастлаб  $-12.53$  Ж/моль\*Кдан бошланиб, сўнг 1 Ммоль/г. миқдорида энтропия  $-6,5$  Ж/моль\*К дан  $2.76$  Ж/моль\*К гача кўтарилиши кузатилади.  $2.76$  Ж/моль\*К гача ошгандан сўнг адсорбция энтропияси яна қайтадан  $2.26$  Ж/моль\*К дан  $-19.52$  Ж/моль\*К гача камаяди ва бунда ҳар бир элементар ячейкаларда 5 тадан сув молекулалари адсорбцияланади.

NaA цеолити (16 *(a)*-расм), регенерацияланган CaA цеолитининг (16 *(b)*-расм) адсорбцион мувозанат вақтининг цеолитни сув билан тўлдиришга боғлиқлиги кўрсатилган. Кам тўлдиришда мувозанат  $8,2$  соатда, регенерацияланган цеолитда эса  $12$  соатдан кўпроқ вақт ичида мувозанатга келади. Босим ортиши билан адсорбция жараёни тезлашади ва мувозанат вақти охирлашган  $\sim 2$  соат ичида эришилади.

CaA цеолити (16 *(c)*-расм), регенерацияланган CaA цеолитининг (16 *(d)*-расм) сув адсорбцияси иссиқлик мувозанат вақти келтирилган бўлиб, бунда дастлаб  $33.16$  соатни ташкил этади. Сув молекулалари дастлабки миқдори камлиги учун цеолит таркибидаги катионларга қайта тақсимланишига кўпроқ вақт кетади. Сўнгра иссиқлик мувозанат вақти аста секинлик билан камайиб боради.

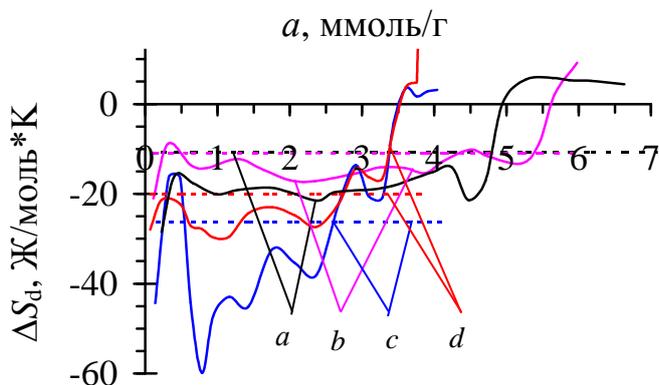


**17-расм.** 303К ҳароратда NaX ва CaA цеолитларида углерод (IV) оксид адсорбцияси дифференциал иссиқлиги. Горизонтал узук чизик-конденсация иссиқлиги (a)▲-NaX (b)△-регенерацияланган NaX, (c)■-CaA (d)□-регенерацияланган CaA цеолитлари



**18-расм.** 303К ҳароратда NaX ва CaA цеолитларида углерод (IV) оксид адсорбция изотер-маси. (a)▲-NaX (b)△-регенерацияланган NaX, (c)■-CaA (d)□-регенерацияланган CaA цеолитлари ▲, ●, ■, ◆-тажриба натижалари, △, ○, □, ◇- МХТН тенгламаси ёрдамида ҳисобланган қийматлар

NaX цеолитида CO<sub>2</sub> молекуласи адсорбцияси дифференциал иссиқликлари 17 (a)-расм ва регенерацияланган NaX цеолитида CO<sub>2</sub> 17 (b)-расмда келтирилган. Адсорбция дифференциал иссиқликлари (Q<sub>d</sub>) компенсация усули (Пальте эффеќти) ёрдамида Тиан-Кальве типидаги микрокалориметрда ўлчанди. Тажриба бошланишидан олдин адсорбентларни 723 К да 10 соат давомида юқори вакуумда (10<sup>-3</sup> Па) чиқарилади. NaX цеолитида CO<sub>2</sub> нинг адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари (Q<sub>d</sub>) 70-51,2 кЖ/моль оралиғида кичик тўйинишларда адсорбциядан олдин a = 0,53 ммоль/г ёки 1/8 э.я. ёки битта супербушлиқдаги CO<sub>2</sub> молекулалари сони бўйича CO<sub>2</sub> нинг цеолит супербушлиқларида локализацияланган Н<sup>+</sup> протонларига адсорбцияси билан боғлиқ. Кейин, адсорбция a=0,31 ммоль/г ва иссиқлик Q<sub>d</sub> = 51,2 кЖ/мол дан бошланиб, аста секинлик билан камайиб конденсация иссиқлигига босқичма-босқич яқинлашиб боради. a = 5,37 ммоль/гдан кейинги адсорбцияда якуний адсорбциягача CO<sub>2</sub> конденсация иссиқлигига жуда яқин боради.



**19-расм.** 303К ҳароратда NaX ва CaA цеолитларида углерод (IV) оксид адсорбциясининг энтропия, узук-узук чизиклар ўртача интеграл энтропияси a) NaX (b)-регенерацияланган NaX, (c)-CaA (d)-регенерацияланган CaA цеолитлари

Дастлабки NaX цеолитига жами 7,4 ммоль/г, регенерацияланган NaX цеолитида 6,4 ммоль/г CO<sub>2</sub> адсорбцияланади.

CaA цеолитида адсорбция дифференциал иссиқлиги  $Q_d \sim 65,37$  кЖ/мольдан бошланиб адсорбция 0,7 Ммоль/г бўлганда энергия кескин 43 кЖ/молгача кескин камаяди. Адсорбция миқдори 1,3 ммоль/г бўлгунча иссиқлик 58 кЖ/молгача ортади. Кейинчалик адсорбция иссиқлиги тўлқинсимон ўзгариб, камайиб боради. 3-5 ва 6 ммоль/гларда иссиқлик миқдори тўлқинсимон ўзгаришларнинг минимумларига тўғри келади. Яна битта углерод (IV) оксиди адсорбцияси иссиқлиги тўйиниш конденсация иссиқлигига яқинлашади.

NaX цеолитида CO<sub>2</sub>ни адсорбцияланиши МХТН орқали ифодаланди.

$$a = 5,943 \exp[-(A/21,24)^3] + 2,165 \exp[-(A/13,39)^4]$$

Регенерацияланган NaX цеолитда сув адсорбция изотермаси уч ҳадли МХТН тенгламаси билан тасвирланади.

$$a = 5,17 \exp[-(A/19,14)^3] + 2,55 \exp[-(A/14,32)^4]$$

CaA цеолитига углерод (IV) оксиди молекуласининг адсорбция изотермаси икки ҳадли микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида (МХТН) тавсифланди.

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

Регенерацияланган NaX цеолитда сув адсорбция изотермаси уч ҳадли МХТН тенгламаси билан тасвирланади (4.2.2 (2)-расм).

$$a = 2,17 \exp[-(A/18,14)^3] + 2,25 \exp[-(A/9,32)^4]$$

NaX цеолитида CO<sub>2</sub> адсорбциясининг моляр дифференциал энтропияси Гиббс-Гелмголдц тенгламаси ёрдамида ҳисобланган. S<sub>III</sub> бўшлиқдаги Na<sup>+</sup> катионларига адсорбцияланган CO<sub>2</sub> молекулаларининг ўзаро таъсири энтропиянинг -16 Ж/мол\*К гача пасайишига олиб келади. Адсорбциянинг ўртача моляр интеграл энтропияси сууқ карбонат ангидрид энтропиясидан 13 Ж/мол\*К га ошади.

CaA цеолитида CO<sub>2</sub> адсорбциясининг молекулалари тўртгаси бирикиб бешта Ca<sup>+2</sup> катионларига тўрт ўлчамли кластерларни кучли локализацияланиши кузатилади. CaA цеолитига ўртача интеграл энтропия -25,5 Ж/моль\*К ни ташкил этади, бу эса адсорбцияланган углерод (IV) оксиди молекулалари ҳаракатчанлиги стандарт шароитдаги энтропиясидан анча кичик. Дастлабки CaA цеолитига жами 4,3 ммоль/г, регенерацияланган CaA цеолитида 4,1 ммоль/г CO<sub>2</sub> адсорбцияланади.

## ХУЛОСА

Диссертацияси ишини бажаришда олинган асосий илмий ва амалий натижалари қуйидагилар ҳисобланади:

1. NaX, CaA ва CaNaA цеолитларида сув, углеродоксисульфид адсорбцияси изостерик изотермалари ва регенерацияланган NaX, CaA цеолитларга сув ва карбонат ангидрид молекулалари адсорбцияси изотермалари микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси (МХТН) икки ва уч ҳадли тенгламаси ёрдамида тавсифланди.

2. NaX ва CaA цеолитида сув адсорбцияси иссиқлиги поғонасимон кўринишга эга, бу барча поғоналар цеолит матрицасида бир ва кўп ўлчамли сорбцион кластерлар  $(H_2O)_n/Na^+$  ва  $(H_2O)_n/Ca^+$  ҳосил қилади. Адсорбция изотермаси уч ҳадли МХТН тенгламаси билан ифодаланди. Ушбу цеолитлар супербўшлиқларида сув молекулаларининг ҳаракатчанлигини қаттиқ ҳолатдаги сув молекулалари ҳаракатчанлигига яқин эканлигини ифодаланади.

3. Дастлабки ва регенерацияланган CaA цеолитида сув адсорбцияси дастлаб дифференциал иссиқликнинг юқори бўлиши, бу кичик тўлқинсимон чизиқ кўринишни ҳосил қилганда цеолит матрицаси  $S_{II}$  бўшлиқларига адсорбцияланади. Адсорбцияланган тўртта сув молекулалари энтропияси  $-36$  Ж/моль\*К гача камайиши билан адсорбция  $12$  ммоль/г. ни,  $-2,0$  Ж/моль\*К гача ошиши билан  $13,2$  ммоль/г.ни ҳосил қилади. Жараён охирлашганда энтропиянинг қийматлари дифференциал иссиқлик каби навбатдаги сув молекулалари адсорбат-адсорбат боғланишини кўрсатади.

4. NaX цеолитида  $CO_2$  адсорбциясида  $61,5$  кЖ/моль, регенерацияланганда эса дастлаб  $57,2$  кЖ/моль иссиқлик билан боради. Адсорбция дифференциал иссиқлигида пасайиб бориб,  $4$  ммоль/г ва  $5$  ммоль/г оралиқларида максимал иссиқликка чиқади. Регенерацияланган NaX цеолитида углерод (IV) оксиди адсорбция миқдори дастлабки ҳолатдаги цеолитга нисбатан  $10\%$  кам адсорбцияланади.

5. CaA цеолитида  $CO_2$  адсорбциясида  $65$  кЖ/моль, регенерацияланганда эса дастлаб  $58$  кЖ/моль иссиқлик чиқади. Адсорбция дифференциал иссиқлиги эгри чизиқлар билан тўлқинсимон кўринишда пасаяди. Регенарацияланган CaA цеолитида адсорбция дифференциал иссиқлик, изотерма ва молли энтропия чизиқлари дастлабки цеолитга нисбатан биров пастроқда боради. CaA цеолитларида  $CO_2$  адсорбцияси ўртача интеграл энтропия  $-25,5$  Ж/моль\*К, регенерацияланганда эса  $-20$  Ж/моль\*Кни ташкил қилади.

6. Амалга оширилган тадқиқот натижалари, яъни регенерацияланган цеолитлар нефть маҳсулотларини, биогазларни қуритиш ва олтингугуртли бирикмалардан тозалаш учун қайта ишлатиш ҳамда оқова сувларни зарарсизлантиришда фойдаланиш имконини беради.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
PhD.03/30.12.2019.К/Т.66.02 ПРИ НАМАНГАНСКОМ ИНЖЕНЕРНО-  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**  

---

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

**НУРИДИНОВ ОЛИМЖОН КУТБИДИНОВИЧ**

**Механизмы адсорбции H<sub>2</sub>O и COS на наноструктурированных цеолитах в  
широком диапазоне равновесных давлений и температур**

**02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия**

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

**Наманган – 2022**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована под номером В2022.2.PhD/К509 Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.**

Диссертационная работа выполнена в Наманганском инженерно-технологическом институте, а также в институте общей и неорганической химии.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного семинара ([www.ionx.uz](http://www.ionx.uz)) и Информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz))

**Научный руководитель:**

**Эргашев Ойбек Каримович**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Акбаров Хамдам Икрамович**  
доктор химических наук, профессор

**Салиханова Дилноза Саидакбаровна**  
доктор технических наук, профессор

**Ведущая организация:**

**Ташкентский химико - технологический институт**

Защита состоится «12» ноября 2022 года в 09<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.К/Т.66.02 при Наманганском инженерно-технологическом институте по адресу: 160115, г.Наманган, ул. Косонсой, 7. Тел.: (+99869) 228-76-75; факс: (+99869) 228-76-71; e-mail: [niei\\_info@edu.uz](mailto:niei_info@edu.uz)

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Наманганского инженерно-технологического института за № 184, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (160115, г.Наманган, ул. Косонсой, 7.). Тел.: (+99869) 228-76-75; факс: (+99869) 228-76-71.

Автореферат диссертации разослан «29» октября 2022 года

(реестр протокола рассылки № 11 от «29» октября 2022 года).

**И.Т.Шамшидинов**  
Председатель научного совета по присуждению  
ученой степени, д.х.н., проф

**Д.Ш.Шеркузиев**  
Ученый секретарь научного совета  
по присуждению ученой степени, д.т.н., проф.

**А.С.Боймирзаев**  
Председатель Научного семинара при  
научном совете по присуждению  
ученой степени, д.х.н., проф.

## **ВВЕДЕНИЕ аннотация диссертации доктора философии (PhD)**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мировой нефтегазовой промышленности различные сернистые соединения, остающиеся в продукте при осушке природных газов, очистке сернистых газов и нефтепереработке, отрицательно сказываются на качестве продукта и вызывают коррозию технологических устройств. Осушка природного газа и очистка от кислых газов, в том числе оксисульфидуглеродного газа, является одним из важных вопросов. Очистка от примесей осуществляется адсорбционным методом с использованием микропористых адсорбентов с высокими сорбционными свойствами. Количество использованных адсорбентов, образующихся при очистке, с каждым годом увеличивается. Важно определить способы регенерации цеолитов с сохранением их высоких сорбционных свойств и на основе полученных результатов добиться научно-практических инноваций.

На сегодняшний день в мире проводятся научные исследования по определению механизмов адсорбции наноструктурированных цеолитов для адсорбционных процессов и созданию технологии их эффективного регенерации. В связи с этим определение состава используемых микропористых цеолитов; определение оптимальных условий регенерации цеолита; подбор необходимых условий и реагентов для регенерации цеолитов с селективными свойствами; определение полных термодинамических свойств регенерированных цеолитов; изучить закономерности миграции катионов, возникающие при адсорбции полярных и неполярных молекул в матрице цеолита; особое внимание уделяется созданию технологии регенерации цеолитов.

В нашей стране достигаются положительные научные и практические результаты с развитием химической промышленности, создание новых производств ведет к расширению видов и размеров конкурентоспособной продукции. В частности, достигаются научные и практические результаты по разработке технологий синтеза адсорбентов и цеолитов и регенерации отработанных цеолитов. Третье направление Стратегии действий на 2017-2021 годы, направленное на дальнейшее развитие Республики Узбекистан, ставит задачи «Внедрение рыночных механизмов в сфере поставок природного газа с установлением гарантий социальной защиты путем ускорения трансформационных процессов в нефтегазовом секторе»<sup>2</sup> В связи с этим восстановление сорбционных свойств отработанных цеолитов на сегодняшний день имеет большое значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Приказе Президента Республики Узбекистан ПП №4805 Президента Республики Узбекистан от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и научной

---

<sup>2</sup>Постановление Президента Республики Узбекистан ПП-4947 «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы»

эффективности в области химии и биологии», ПП №4265 от 3 апреля 2019 года «О дальнейшем реформировании химической промышленности и ее инвестиционной привлекательности», Постановление № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», направленное на дальнейшее развитие Республики Узбекистан а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии в Республике.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII- «Химические технологии и нано технологии».

**Степень изученности проблемы.** По данным, полученным в научной литературе, большая часть научно-исследовательских работ включает изучение структуры цеолитов и положение катионов в них, сведения о механизме процессов адсорбции молекул воды и оксисульфидуглерода и молекулярных термодинамических свойствах встречаются редко.

Зарубежные ученые М.М. Дубинин (1960-1980) одним из первых определил изотермы адсорбции молекул воды на цеолитах СаА калориметрическим методом. Итальянец Г.Мартра, С.Колучча и др. (1999) с использованием метода ИК-спектра, определили адсорбции аммиака и бензола на цеолитах NaX и NaY, Jian Jiao, Wei Wang и др. (2005 г.) Выяснили механизм адсорбции аммиака на цеолитах Y-типа с помощью ЯМР-спектроскопии, Anett Kondor, András Dalloslar (2014 г.), Huimin Zheng, Liang Zhao и др. (2015) - изучали изотермы адсорбции моно- и диароматических соединений на фожазитах, методом газожидкостной хроматографии.

В Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан учёные А.А. Агзамходжаев, С.С. Хамраев, С.З. Моминов, И.Д. Эшметов, Д.С. Салиханова, Ш.А. Кулдашева к ангренскому углю и глинистым минералам, Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркулов на гибридных нанокompозитах полимер-кремнеземе изучали адсорбцию различных молекул в вакуумной магбеновой установке. В нашей стране создана научная школа под руководством д.х.н., профессора Рахматкариева Г.У, его представители Эргашев О.К., Рахматкариева Ф.Г., Бахронов Х.Н., Абдурахманов Э.Б., Джумаева Д.Дж., Якубов Ю.Ю., Долиев Г.А., Абдулхаев Т.Д., Кохаров М.Х. и многие другие ученые вносят значительный вклад большой объем исследований для полного выяснения механизма процессов адсорбции цеолитов типа А, X, Y и LSX, глинистых минералов, аэросила, мусковита, силикалита, рутила и других адсорбентов в высоковакуумной адсорбционной микрокалориметрической установке. В данном исследовании механизм адсорбции таких соединений, как вода, оксисульфид углерода, оксид углерода (IV) в цеолитах LTA и X-типа, был полностью исследован на основании результатов экспериментов, полученных калориметрическим методом.

**Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментальных

проектов плана научных исследований Института общей и неорганической химии № ФА-А7-Т167 по теме «Молекулярно-структурное и термодинамическое исследование процесса абсорбции в цеолитах типа А и X, основа инновационных разработок для организации производства сорбентов для очистки природного газа» (2012-2016 гг.) и МУ-ФЗ-2017102584 «Механизмы связывания гость-хозяин в молекулярных гелях NaLTA, CaLTA и содалита», выполненный в Наманганском инженерно-технологическом институте (2018-2019 гг.)

**Целью исследования** заключается в определении полных термодинамических свойств адсорбции молекул воды, сероуглерода, диоксида углерода в исходных и регенерированных цеолитах CaA, CaNaA, NaX.

**Задачи исследования:** изостерическая адсорбция воды, молекул сероуглерода в свежих цеолитах CaA, CaNaA, NaX, а также определение изотерм, дифференциальной теплоты, энтропии и термокинетики адсорбции воды и молекул оксида углерода (IV) в регенерированных цеолитах CaA, NaX;

Изучение изотерм адсорбции и их описание уравнениями, относящимися к теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ);

Совершенствование методов восстановления сорбционных свойств отработанных цеолитов при термохимическом и микроволновом воздействии;

Изучение различий адсорбции в полостях исходного и регенерированного цеолитов и закономерностей миграции катионов в полостях;

Определение молекулярных механизмов адсорбции регенерированного цеолита и исследование возможностей адсорбции на промышленных предприятиях..

**Объектом исследования** являются – молекулярные сита CaA ( $\text{Ca}_4\text{Na}_4[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}]$ ) и NaX- $(\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106})$ , COS,  $\text{H}_2\text{O}$ , техническая  $\text{CO}_2$ .

**Предметом исследования** заключается в установлении образования, локализации, закономерностей адсорбции и молекулярного механизма адсорбции ионно-молекулярных комплексов в матрице цеолитов.

**Методы исследования.** В диссертации использованы физические и коллоидно-химические, аналитические, адсорбционная калориметрия, методы исследования и анализа.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

- Полные термодинамические свойства адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  и COS на цеолитах CaA, CaNaA, NaX определяли изостерическим методом;

- Теплоты адсорбции воды в цеолитах CaA, CaNaA, NaX носят ступенчатый характер, и доказано, что образуются одно- и многомерные адсорбционные кластеры вида  $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$  и  $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Ca}^{2+}$  в стехиометрических соотношениях каждой ступени цеолитной матрицы;

- установлено, что центром адсорбции в цеолите CaA являются катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , при этом молекулы COS образуют комплекс  $(\text{COS})_2/\text{Ca}^{2+}$  с катионами  $\text{Ca}^{2+}$ , а в цеолите NaCaA центрами адсорбции являются катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ ;

- Термическая и термоокислительная регенерация цеолитов в присутствии

микроволн признана эффективной с точки зрения энергии и времени.

- Определено, что сорбционные свойства регенерированных цеолитов на 10% меньше, чем у исходных цеолитов.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем; по результатам исследований разработан метод эффективной регенерации отработанных цеолитов;

разработана технология получения регенерируемых адсорбентов для процессов очистки различных сред, в том числе углеводородных топлив от воды и соединений серы.

**Достоверность результатов исследования.** Достоверность подтверждена лабораторно-экспериментальными испытаниями с применением химического (аналитическая химия), физико-химического и адсорбционно-калориметрического анализа.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследований заключается в теоретическом развитии физической адсорбции, а также в качестве основы для регенерации и повторного использования отработанных цеолитов на основе информации, полученной о физико-химических константах систем, термодинамические функции которых определяются специальным прибором. с высокой точностью.

Практическая значимость результатов исследований может быть использована в теоретических молекулярно-статистических расчетах, а также в практических расчетах аппаратов и процессов сорбционной техники. Эта информация может быть использована в спецкурсах физической и коллоидной химии для магистрантов вуза и в магистерских диссертациях для решения практических задач нефтегазохимического комплекса. Эти адсорбенты могут быть использованы в процессах обезвреживания сточных вод, осушки и очистки биогаза от сернистых соединений, очистки газов резино и мусороперерабатывающих заводов от токсинов.

**Внедрение результатов исследования:** на основании научных результатов, полученных при определении адсорбционных свойств исходных и регенерированных цеолитов NaX и CaA:

Технология очистки нефтепродуктов от воды, соединений серы и азота с использованием регенерированного цеолита NaX включена в «Перечень перспективных разработок на 2022-2024 годы» ООО «Чиназ НПЗ» (справка АО «Узбекнефтегаз» от 7 сентября 2022 года № 02-18-08-46). В результате удалось очистить бензин и дизельное топливо от воды, соединений серы и азота.

Технология регенерации нефтепродуктов от воды, соединений серы и азота с помощью регенерированного цеолита CaA включена в «Перечень перспективных разработок на 2022-2024 годы» ООО «Чиназ НПЗ» (справка АО «Узбекнефтегаз» от 7 сентября 2022 года № 02-18-08-46). В результате удалось очистить бензин и дизельное топливо от воды, соединений серы и азота.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты данного исследования обсуждались на 2 международных и 4 республиканских научно-

практические конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме и материалам диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 6 научных статей, 2 в зарубежных и 4 в республиканских журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссии Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

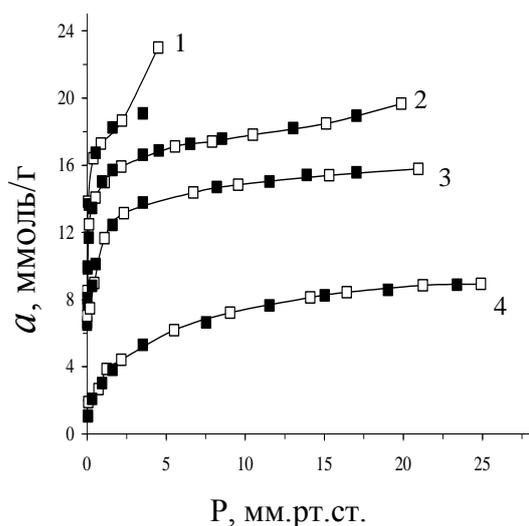
**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объём диссертации составляет 120 страниц.

## ОСНОВНОЕ ЧАСТЬ ДИССЕРТАЦИИ

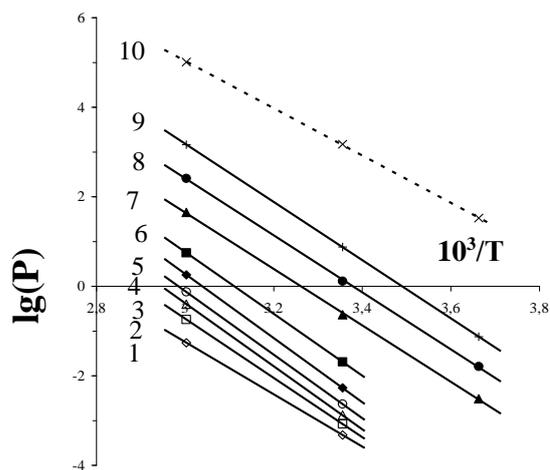
**Во введении** обоснована актуальность работы и востребованность проведенного исследования, характеризуется цели и задачи, излагается соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, научная новизна и практические результаты исследования, освещена научная и практическая значимость полученных результатов исследования, опытно-промышленные испытания, сведения об опубликованных работах и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Типы, строение и адсорбционные свойства наноструктурных адсорбентов (обзор литературы)» приведены сведения об общих представлениях о наноструктурных адсорбентах, строении сорбционных пор, адсорбционной способности цеолитов, исследованиях по адсорбции неорганические соединения в газообразном и парообразном состоянии.

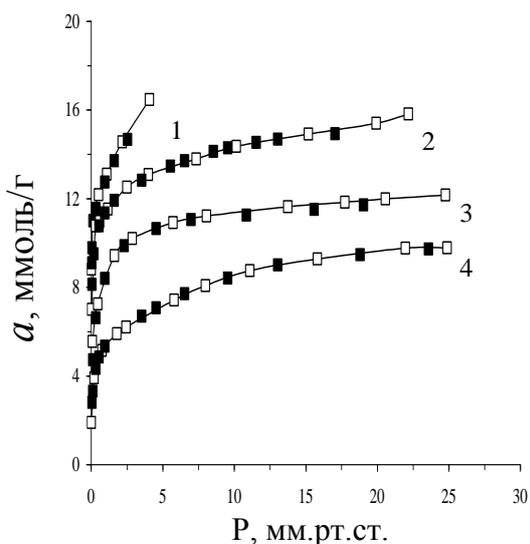
Вторая глава диссертации, озаглавленная «Адсорбция воды в широком диапазоне давлений и температур в наноструктурированных адсорбентах», представлена информация о полной термодинамической функции и изотермах адсорбции воды на молекулярных гелях CaA, NaCaA и NaX, а также информацию о термодинамические функции этих цеолитов. Адсорбция воды на цеолитах имеет ряд особенностей. На рисунках 2.1.1, 2.1.2 и 2.1.3 представлены изотермы адсорбции паров воды на различных цеолитах типа NaX, CaA и CaNaA при температурах 273, 298, 333 и 373 К. Исходные образцы подвергались термовакuumной обработке при температуре 350-450°C. Для всех изученных цеолитов характерен очень крутой подъем изотерм в области малых концентраций паров воды. Начальное равновесное давление в системе ниже  $10^{-4}$  мм рт. столба. Адсорбционная способность цеолитов при комнатных температурах уже при давлении несколько мм рт. столба близка к адсорбционной способности при максимальном насыщении. Это указывает на перспективность использования цеолитов для осушки газов с невысоким содержанием водяных паров.



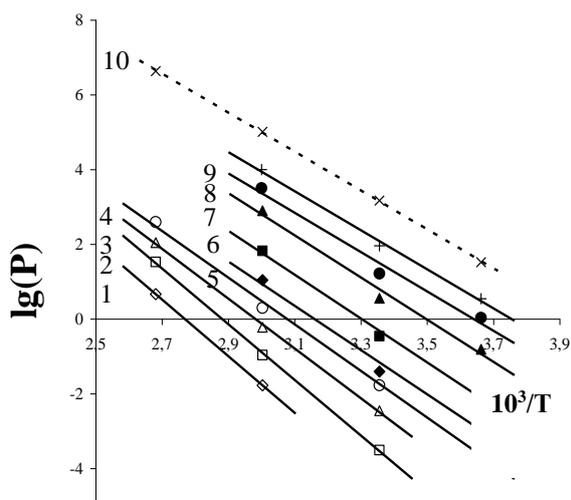
**Рис 1.** Изотермы адсорбции паров воды в цеолите NaX: 1-273 К; 2- 298 К; 3-333 К; 4-373 К. ■ – рассчитано с помощью ТОЗМ.



**Рис 2.** Изотермы адсорбции паров воды в цеолите NaX, соответствующие различным количествам адсорбированного вещества (ммоль/г): 1-8,0; 2-9,0; 3-10,0; 4-11,0; 5-12,0; 6-13,0; 7-14,0; 8-15,0; 9-16,0; 10- зависимость  $LgP_s$  от  $T^{-1}$  для не адсорбированных паров

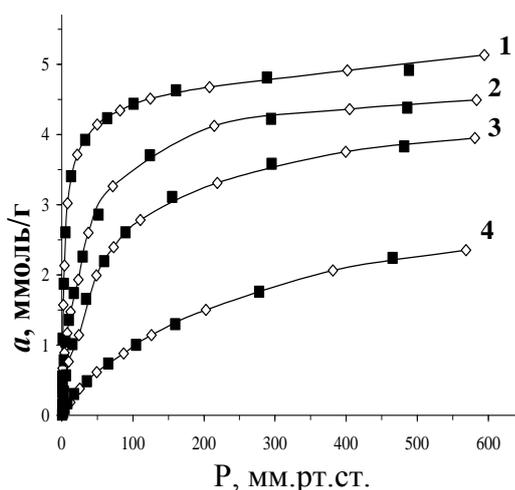


**Рис 3.** Изотермы адсорбции паров воды в цеолите CaA: 1- 273 К; 2- 298 К; 3- 333 К; 4- 373 К. ■ – рассчитанные с помощью ТОЗМ.

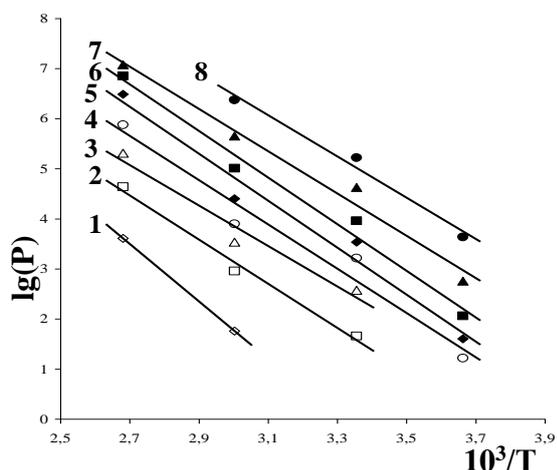


**Рис 4.** Изотермы адсорбции паров воды в цеолите CaA, соответствующие различным количествам адсорбированного вещества (ммоль/г): 1-6,0; 2-7,0; 3-8,0; 4-9,0; 5-10,0; 6-11,0; 7-12,0; 8-13,0; 9-14,0; 10- зависимость  $LgP_s$  от  $T^{-1}$  для не адсорбированных паров воды.

Была показана целесообразность применения в этом случае двух и трёхчленного уравнения ТОЗМ.



**Рис 5.** Изотермы адсорбции паров COS в цеолите NaX:  
 ■ – рассчитанные с помощью ТОЗМ;  
 1- 273 К; 2- 298 К; 3- 333 К; 4- 373 К



**Рис 6.** Изостеры адсорбции COS в цеолите NaX, соответствующие различным количеством адсорбированного вещества (ммоль/г): 1-0,5; 2-1,0; 3-1,5; 4-2,0; 5-2,5; 6-3,0; 7-3,5; 8-4,0. 1-0,5; 2-1,0; 3-1,5; 4-2,0; 5-2,5; 6-3,0; 7-3,5; 8-4,0.

На рис. 1, 3 и 5 представлены соответствующие изотермы адсорбции воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA и в полулогарифмических координатах, где □ - экспериментальные точки, а ■ - рассчитанные на основе уравнения ТОЗМ.  $a = (W_{01}/V^*)\exp[-(A/E_1)^2] + (W_{02}/V^*)\exp[-(A/E_2)]$ .

Соответствующие уравнения для различных температур приведены ниже:

H<sub>2</sub>O - NaX:

$$273 \text{ К} \quad a = 18,429\exp[-(A/15,27)^2] + 0,724\exp[-(A/2,23)^2]$$

$$298 \text{ К} \quad a = 17,159\exp[-(A/21,24)^2] + 7,0\exp[-(A/0,45)^{1/2}]$$

$$333 \text{ К} \quad a = 15,722\exp[-(A/20,29)^3] + 0,7\exp[-(A/6,0)^6]$$

$$373 \text{ К} \quad a = 4,875\exp[-(A/25,24)^3] + 3,467\exp[-(A/17,43)^6] + 2,9\exp[-(A/11,2)^7]$$

H<sub>2</sub>O - CaA:

$$273 \text{ К} \quad a = 11,194\exp[-(A/37,58)^2] + 2,8\exp[-(A/6,65)^2]$$

$$298 \text{ К} \quad a = 12,359\exp[-(A/26,61)^2] + 0,562\exp[-(A/6,69)^4] + 1,549\exp[-(A/3,16)^4]$$

$$333 \text{ К} \quad a = 11,402\exp[-(A/23,68)^3] + 8,872\exp[-(A/4,4)^3]$$

$$373 \text{ К} \quad a = 5,178\exp[-(A/31,33)^6] + 5,248\exp[-(A/16,35)^6]$$

H<sub>2</sub>O - CaNaA:

$$273 \text{ К} \quad a = 12,809\exp[-(A/20,46)^2] + 2,399\exp[-(A/2,95)^2] + 1,758\exp[-(A/1,1)^4]$$

$$298 \text{ К} \quad a = 13,062\exp[-(A/21,11)^2] + 1,972\exp[-(A/3,73)^2]$$

$$333 \text{ К} \quad a = 11,428\exp[-(A/20,71)^3] + 0,851\exp[-(A/5,22)^2]$$

$$373 \text{ К} \quad a = 7,739\exp[-(A/28,77)^3] + 3,4\exp[-(A/14,0)^5]$$

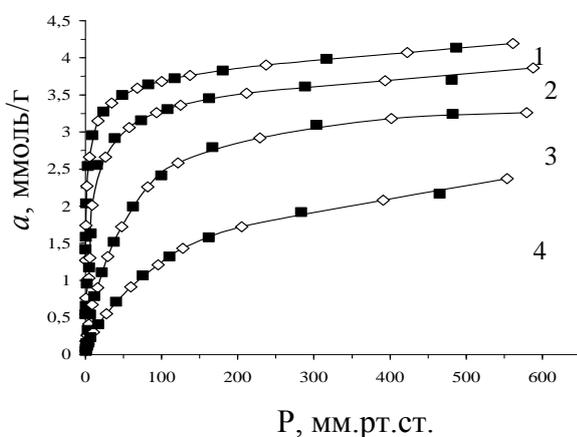
где  $a$  - величины адсорбции в ммоль/г,  $A = RT \ln P_s/P$  - работа адсорбции в кДж/моль. В отличие от параметров уравнения (3.4), в уравнении (3.5) параметры с индексами 1, 2 и 3 являются характеристиками взаимодействия на катионах. Параметры с индексом 1 характеризуют адсорбцию молекулы воды

при сильном взаимодействии на катионах, с индексом 2 - при менее сильном взаимодействии на катионах, а с индексом 3 - при слабом взаимодействии на катионах.

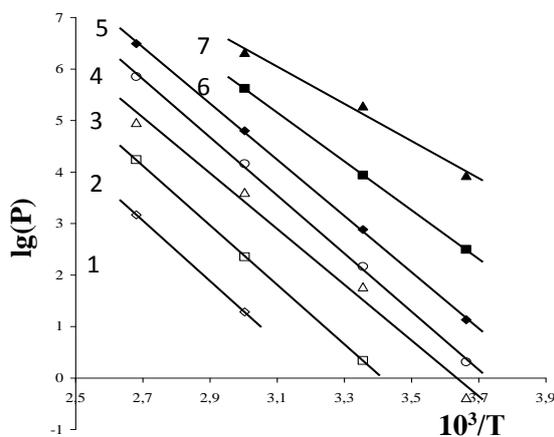
Об адсорбционном взаимодействии молекул воды с активными центрами цеолитов можно судить по энергетическим характеристикам адсорбции. На основе изотерм адсорбции, изученных при разных температурах (273, 298, 333, 373К), рассчитали изостеры-линии постоянной степени обработки адсорбционной емкости для разных температур и давлений.

Тепловые данные определены по сериям изостер адсорбции, измеренных в интервале 273 – 303 К и при заполнениях от доли предельной адсорбции до полного насыщения цеолитов. На рис.2, 4 и 6 приведена серия изостер адсорбции паров воды в цеолитах в координатах  $\lg P-T^{-1}$ . Изостеры в этих координатах аппроксимируются прямыми линиями. Линейность изостер свидетельствует о независимости теплоты адсорбции от температуры в изученном диапазоне

В третьей главе диссертации «Адсорбция COS в широком диапазоне, сбалансированных давлений и температур на наноструктурированных адсорбентах» приведены полная термодинамическая функция, изотермы адсорбции COS на молекулярных ситах CaA, NaCaA и NaX и данные о термодинамических функциях этих цеолитов.



**Рис 7.** Изотермы адсорбции паров COS в цеолите CaA: ■— рассчитанные с помощью ТОЗМ; 1- 273 К; 2- 298 К; 3- 333 К; 4- 373 К.



**Рис 8.** Изостеры адсорбции COS в цеолите CaA, соответствующие различным количествам адсорбированного вещества (ммоль/г): 1-0,5; 2-1,0; 3-1,5; 4-2,0; 5-2,5; 6-3,0; 7-3,5.

На рис.7. представлены изотермы адсорбции COS в CaA при различных температурах (273, 298, 333 и 373 К). Адсорбционная способность CaA по COS на 14% ниже, чем в цеолитах типа X. Изотермы адсорбции COS на цеолитах удовлетворительно описываются двух- и трехчленным уравнениями ТОЗМ. Ниже приведены уравнения изотерм, измеренных при разных температурах. COS - CaA:

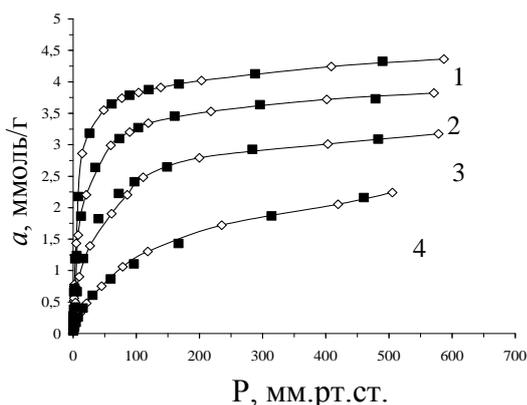
$$273 \text{ К } a = 2,95 \exp[-(A/23,96)^7] + 0,97 \exp[-(A/13,71)^4] + 0,67 \exp[-(A/5,98)^3]$$

$$298 \text{ К } a = 1,09 \exp[-(A/25,23)^{12}] + 1,62 \exp[-(A/18,27)^{20}] + 1,08 \exp[-(A/12,81)^5]$$

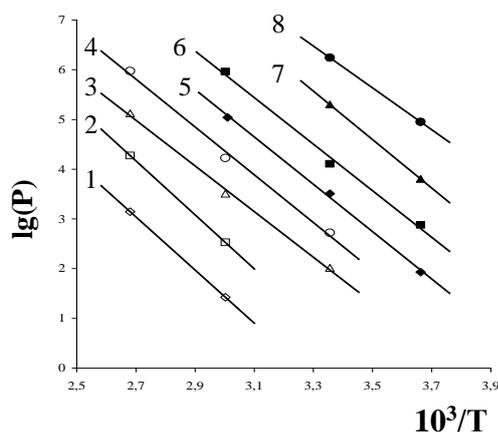
$$333 \text{ K } a = 2,14\exp[-(A/19,05)^4] + 1,31\exp[-(A/15,17)^7]$$

$$373 \text{ K } a = 1,53\exp[-(A/18,18)^3] + 1,21\exp[-(A/15,8)^6]$$

На основе изотерм адсорбции, полученных при разных температурах (273, 298, 333 и 373 К), рассчитали изостеры - линии зависимости равновесных давлений от температуры при постоянных значениях адсорбции. Изостеры в координатах  $\lg P - T^{-1}$  линейны, наклон их к оси температур меняется с ростом заполнения поверхности адсорбента (рис.8).



**Рис 9.** Изотермы адсорбции COS в цеолите NaCaA: ■- рассчитанные с помощью ТОЗМ; 1- 273 К; 2- 298 К; 3- 333 К; 4- 373 К.



**Рис 10.** Изостеры адсорбции COS в цеолите NaCaA, соответствующие различным количествам адсорбированного вещества (ммоль/г): 1-6,0; 2-7,0; 3-8,0; 4-9,0; 5-10,0; 6-11,0; 7-12,0; 8-13,0; 9-14,0; 10- зависимость

Изотермы адсорбции COS удовлетворительно и полностью описываются одно- и двухчленными уравнениями ТОЗМ. Соответствующие уравнения для изотерм, измеренных при разных температурах, приведены ниже:

COS – NaCaA:

$$273 \text{ K } a = 4,03\exp[-(A/17,68)^5] + 0,80\exp[-(A/6,06)^3]$$

$$298 \text{ K } a = 3,85\exp[-(A/18,23)^4]$$

$$333 \text{ K } a = 2,3\exp[-(A/19,45)^4] + 1,01\exp[-(A/16,09)^5]$$

$$373 \text{ K } a = 5,17\exp[-(A/12,74)^2]$$

Изотермы адсорбции серооксида углерода в NaCaA при температурах при 273, 298, 333 и 378 К представлены на рис. 9. Адсорбционная способность NaCaA по COS на ~14% ниже, чем в цеолитах типа X.

На основе изотерм адсорбции, полученных при разных температурах (273, 298, 333 и 378 К), рассчитали изостеры - линии зависимости равновесных давлений от температуры при постоянных значениях адсорбции. Изостеры в координатах  $\lg P - T^{-1}$  линейны, наклон их к оси температур меняется с ростом заполнения поверхности адсорбента рис. 10. По наклону изостер рассчитаны изостерические теплоты адсорбции

На рис. 11 представлены изотермы адсорбции COS с цеолитом NaX при различных температурах (273, 298, 333 и 378 К). Адсорбционная способность NaX по COS в среднем на 14% выше, чем в цеолитах типа А. Изотермы

адсорбции COS на цеолитах удовлетворительно и полностью описываются двухчленными уравнениями ТОЗМ. Соответствующие уравнения для изотерм, измеренных при разных температурах, приведены ниже:

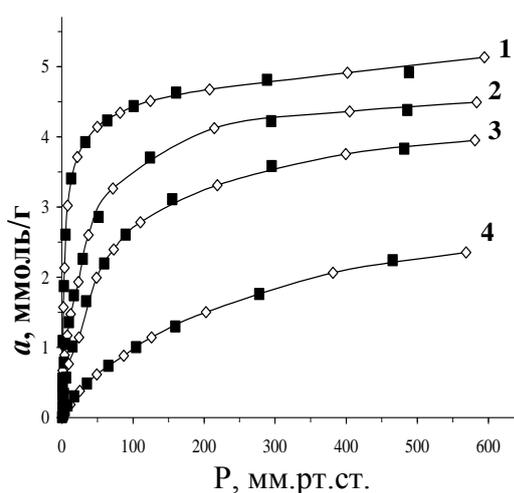
COS - NaX:

$$273 \text{ K } a = 3,98 \exp[-(A/19,41)7] + 1,03 \exp[-(A/10,66)4]$$

$$298 \text{ K } a = 1,62 \exp[-(A/21,5)6] + 2,9 \exp[-(A/14,0)5]$$

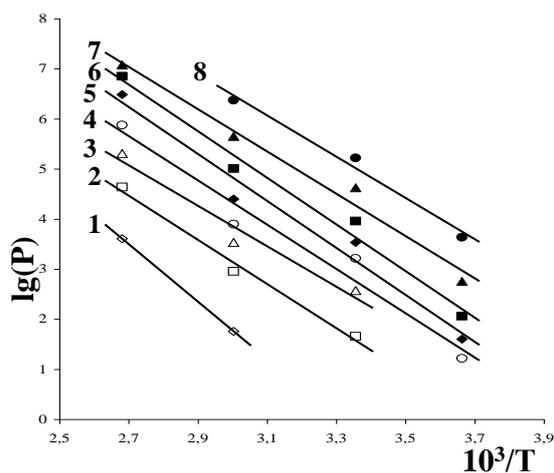
$$333 \text{ K } a = 2,06 \exp[-(A/19,31)4] + 2,146 \exp[-(A/15,01)5]$$

$$373 \text{ K } a = 0,3 \exp[-(A/22,95)7] + 4,23 \exp[-(A/12,92)3]$$



**Рис 11.** Изотермы адсорбции паров COS в цеолите NaX:

■ – рассчитанные с помощью ТОЗМ;  
1- 273 К; 2- 298 К; 3- 333 К; 4- 373 К

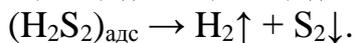
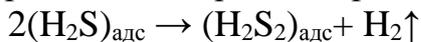


**Рис 12.** Изостеры адсорбции COS в цеолите NaX, соответствующие различным количества адсорбированного вещества (ммоль/г): 1-0,5; 2-1,0; 3-1,5; 4-2,0; 5-2,5; 6-3,0; 7-3,5; 8-4,0. 1-0,5; 2-1,0; 3-1,5; 4-2,0; 5-2,5; 6-3,0; 7-3,5; 8-4,0.

На основе изотерм адсорбции, изученных при разных температурах, рассчитали изостеры - зависимости равновесных давлений от температуры при постоянных значениях адсорбции (рис. 12). Изостеры в координатах  $\ln P - T^{-1}$  линейны, наклон их к оси температур меняется с ростом заполнения поверхности адсорбента. По наклону изостер рассчитаны изостерические теплоты адсорбции.

В четвертой главе диссертации «Усовершенствование регенерации наноструктурных цеолитов, адсорбция  $H_2O$  и  $CO_2$  на регенерированных цеолитах NaX и CaA» приведены сведения о регенерации цеолитов и определении их полных адсорбционных свойств. Извлечения адсорбатов из микропористых адсорбентов с уникальными адсорбционными свойствами отличается с сложностью. В этом случае для восстановления активности адсорбента необходимо выбрать метод, не изменяющий структуру пор при максимальном сохранении сорбционного объема используемого адсорбента. Пропускание потока нагретых газов через цеолитов обычно используется для возбуждения адсорбированных молекул и вытеснения их из пор.

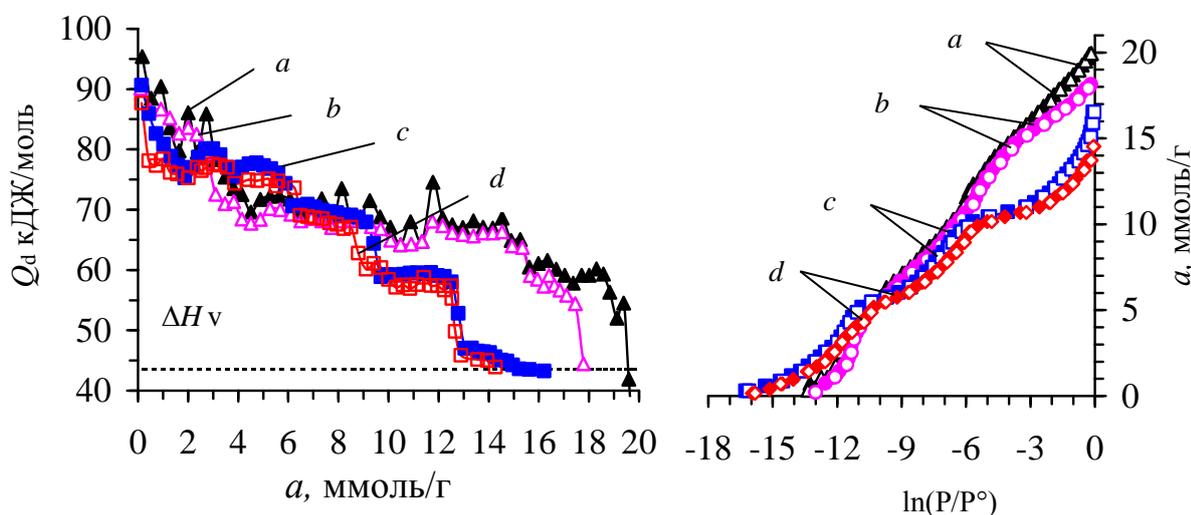
Присутствие других кислых газовых смесей вместе с  $H_2S$  приводит к развитию дополнительных реакций. Термическое разложение  $H_2S$  происходит при температуре  $400^0-1700^0$  С. Но замечено, что каталитическое разложение на поверхности адсорбента происходит при относительно низкой температуре.



(процесс ускоряется на поверхности сульфидного адсорбента)



В результате таких каталитических процессов в микропорах адсорбента образуются отложения. Эффективная очистка углеродного слоя и остатков серы, осевших на поверхности микропор, в настоящее время является основной проблемой глубокой регенерации адсорбентов с высокими сорбционными свойствами.



**Рис 13.** Дифференциальная теплота адсорбции воды на цеолитах NaX и CaA при темп. 303K Горизонтальная штрих линия - теплота конденсации.

(a)▲-NaX (b)△- регенерированный NaX,  
(c)■-CaA (d)□- регенерированный CaA

**Рис 14.** Изотермы адсорбции воды на цеолитах NaX и CaA при 303K

(a)▲-NaX (b)△- регенерированный NaX,  
(c)■-CaA (d)□- регенерированный CaA  
▲, ●, ■, ◆- экспериментальные результаты,  
△, ○, □, ◇-рассчитанные по уравнению ТОЗМ.

Дифференциальная теплота адсорбции ( $Q_d$ ) молекулы воды на цеолите NaX показана на рис. 13(a), а на регенерированном цеолите NaX — на рис. 13(b). В регенерированном цеолите NaX дифференциальная теплота адсорбции воды равна 90 кДж/моль, а в цеолите NaX – 95 кДж/моль. Всего на цеолите NaX адсорбируется 19,94 ммоль/г воды, на регенерированном цеолите NaX – 18,15 ммоль/г. Полученные данные связаны с энтропией жидкой воды. Согласно ступенчатой кривой  $Q_d$  кривая энтропии адсорбции будет иметь полиэкстремальный вид. Каждой ступени дифференциальной теплоты соответствуют значения энтропии адсорбции. При образовании ионно-молекулярных комплексов молекулы воды прочно адсорбируются в

суперпространствах цеолитов. Средняя интегральная молярная энтропия адсорбции воды в полостях цеолита NaX составляет 25,28 Дж/моль\*К, а в регенерированном цеолите - 20,02 Дж/моль\*К. Рисунок 13(с) и регенерированный цеолит CaA на рисунке 13(d) показывают дифференциальную теплоту адсорбции ( $Q_d$ ) воды на цеолите CaA при 303 К. Длинные линии - теплота конденсации воды при температуре 303 К ( $\Delta H_v = 43,5$  кДж/моль). Дифференциальная теплота адсорбции воды на цеолите SaA (начиная с 0,14 ммоль/г) начинается от ~91 кДж/моль и достигает ~0,59 ммоль/г до  $Q_d=84$  кДж/моль, 1,79 ммоль/г. уменьшается линейно, пока не достигнет ( $Q_d \sim 75$  кДж/моль). Теплота адсорбции следующих двух молекул ( $2,99 \times 1,67 = 5$  N<sub>2</sub>O/э.э.) возрастает с 75 кДж/моль до 80 кДж/моль, 2,14 ммоль/г. а в пласте дифференциальная теплоемкость снова снижается до 75 кДж/моль. 6 ммоль/г. до адсорбции, т.е. при адсорбции следующих  $2,39 \times 1,67 = 4$  молекул воды, теплота сначала частично возрастает, затем снижается до 70 кДж/моль. При адсорбции  $9,58 \times 1,67 = 16$  молекул воды теплота снижается до 59 кДж/моль и образуется ступенька.

Изотерма адсорбции воды в цеолите NaX выражена в логарифмических координатах (рис. 14(a)). Судя по экспериментальным результатам, как в регенерированном цеолите CaA, так и в исходном цеолите CaA молекулы воды подчиняются термодинамическим законам адсорбции. Регенерированный цеолит CaA адсорбирует на 10% меньше, чем цеолит в исходном состоянии. Равновесные давления при малом насыщении достигает  $P/P^\circ = 2,25 \cdot 10^{-5}$ . до адсорбции ~0,15 ммоль/г, соответствующей общему числу катионов, изотерма гибко возрастает, затем становится почти линейной с ростом адсорбции. Изотерма адсорбции воды на цеолите NaX описывается трехмерным уравнением ТОЗМ (рис 14 (a)).

$$a = 9,59 \exp[-A/30,11]^4 + 5,53 \exp[-A/15,15]^6 + 3,98 \exp[-A/5,98]^2$$

Бу ерда,  $a$  – количество адсорбированных молекул воды в микропорах, ммоль/г,  $A = RT \ln (P^\circ/P - 1)$  ммоль/г. работа, совершаемая для перемещения пара от поверхности (давление  $P^\circ$ ) к равновесной газовой фазе (давление  $P$ ). Изотерма адсорбции воды на регенерированном цеолите NaX описывается трехмерным уравнением ТОЗМ (рис.14 (b)).

$$a = 8,19 \exp[-A/28,25]^3 + 3,38 \exp[-A/10,4]^6 + 1,68 \exp[-A/4,88]^1$$

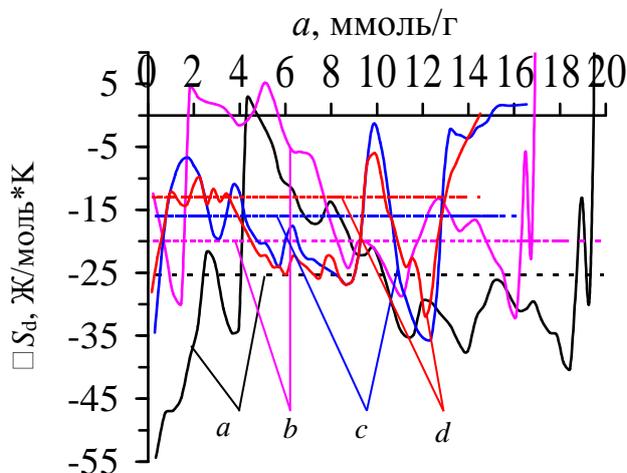
Всего на цеолите CaA адсорбируется 16,2 ммоль/г молекул воды, на регенерированном цеолите CaA – 14,4 ммоль/г молекул воды. Адсорбция воды на цеолите SaA была выражена трехмерным уравнением ТОЗМ (рис. 14, с))  $a = 6,9 \exp[A/32,09]^6 + 3,62 \exp[A/17,97]^8 + 5,8 \exp[A/2,87]^1$

Изотерма адсорбции воды на регенерированном цеолите CaA описывается трехчленным уравнением ТОЗМ (рис.14 (d)).

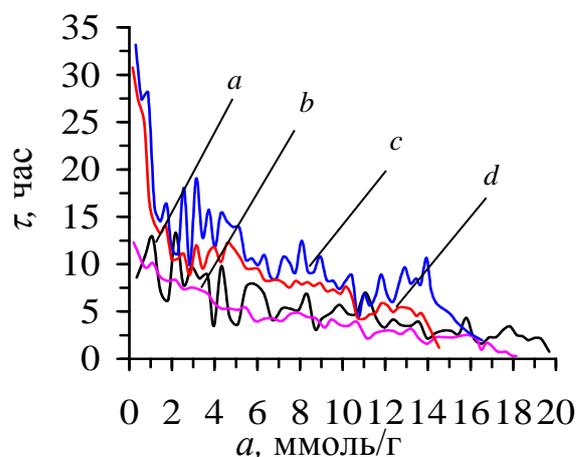
$$a = 6,19 \exp[-A/28,25]^3 + 3,38 \exp[-A/10,4]^6 + 4,68 \exp[-A/4,88]^1$$

По значениям средних дифференциальных теплот адсорбции и изотерм адсорбции рассчитана дифференциальная молярная энтропия адсорбции ( $\Delta S_d$ ) воды на NaX (15(a)-цеолит NaX, 15(b)-регенерированный цеолит NaX). Полученные данные связаны с энтропией жидкой воды. Согласно ступенчатой

кривой  $Q_d$  кривая энтропии адсорбции будет иметь полиэкстремальный вид. Средняя интегральная молярная энтропия адсорбции воды в полостях цеолита NaX составляет 25,28 Дж/моль\*К, а в регенерированном цеолите - 20,02 Дж/моль\*К.



**Рис 15.** Энтропия адсорбции воды на цеолитах NaX и CaA при 303К, штрих линий средняя интегральная энтропия a)- NaX (b)- регенерированный NaX, c)- CaA (d)- регенерированный CaA

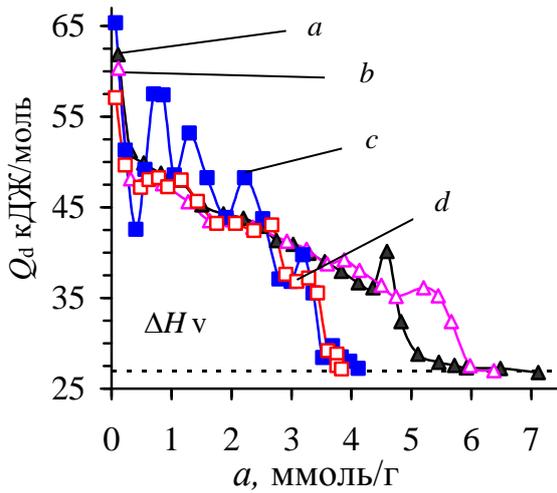


**Рис 16.** Термокинетика адсорбции воды на цеолитах NaX и CaA при 303К, a)- NaX (b)- регенерированный NaX, c)- CaA (d)- регенерированный CaA

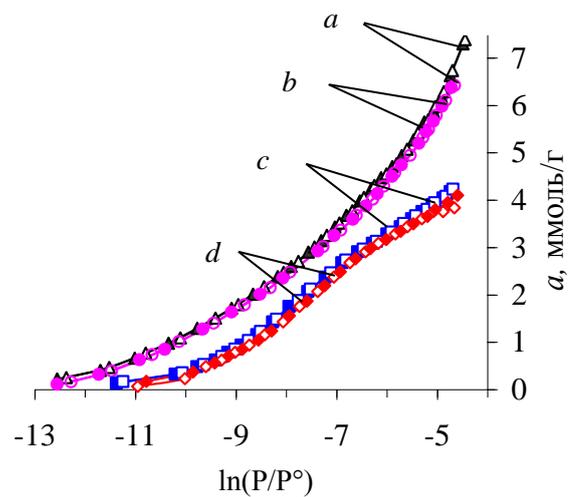
Для расчета энтропии адсорбции использовали формулу Гиббса-Гельмгольца.

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_d - \lambda) + A}{T} \quad 3.1.2.$$

Здесь,  $\lambda$ -конденсация тепла,  $\Delta H$  и  $\Delta G$ - изменения свободной энергии,  $T$  - температура. Цеолит CaA (рис. 15(c)) и регенерированный CaA (рис. 15(d)) показывают энтропию адсорбции воды. Энтропия адсорбции начинается с  $-12,53$  Дж/моль\*К, а затем энтропия 1 Ммоль/г составляет  $-6,5$  Дж/моль\*К увеличивается от моль\*К до  $2,76$  Дж/моль\*К. После увеличения до  $2,76$  Дж/моль\*К энтропия адсорбции снова уменьшается с  $2,26$  Дж/моль\*К до  $-19,52$  Дж/моль\*К, и в каждой элементарной ячейке адсорбируется 5 молекул воды. Цеолит NaA (рис. 16(a)) и регенерированный цеолит CaA (рис. 16(b)) показывают зависимость времени установления адсорбционного равновесия от заполнения цеолита водой. Равновесие достигается за  $8,2$  ч в низкозаполненном и более чем за  $12$  ч в регенерированном цеолите. С увеличением давления процесс адсорбции ускоряется и время равновесия достигается в течение  $\sim 2$  ч. Представлено время термического равновесия адсорбции воды цеолитом CaA (рис. 16(c)) и регенерированным цеолитом CaA (рис. 16(d)), которое первоначально составляет  $33,16$  часа. Молекулам воды требуется больше времени для перераспределения катионов в цеолите из-за меньшего начального количества. Затем время теплового равновесия постепенно уменьшается.



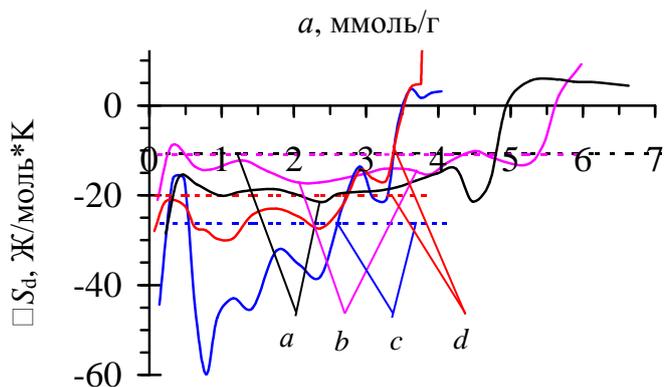
**Рис 17.** Дифференциальная теплота адсорбции  $\text{CO}_2$  на цеолитах NaX при темп. 303K Горизонтальная штрих линия - теплота конденсации.  
 (a)  $\blacktriangle$ -NaX (b)  $\blacktriangle$ - регенерированный NaX,  
 (c)  $\blacksquare$ -CaA (d)  $\square$ - регенерированный CaA



**Рис 18.** Изотермы адсорбции воды на цеолитах NaX и CaA при 303K  
 (a)  $\blacktriangle$ -NaX (b)  $\blacktriangle$ - регенерированный NaX,  
 (c)  $\blacksquare$ -CaA (d)  $\square$ - регенерированный CaA  
 $\blacktriangle, \blacklozenge, \blacksquare, \blacklozenge$  - экспериментальные результаты,  
 $\Delta, \circ, \square, \diamond$  - рассчитанные по уравнению ТОЗМ.

Дифференциальные теплоты адсорбции молекул  $\text{CO}_2$  на цеолите NaX показаны на рис. 17(a), а  $\text{CO}_2$  на регенерированном цеолите NaX показаны на рис. 17(б). Дифференциальные теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) измеряли на микрокалориметре типа Тиана-Кальве компенсационным методом (эффект Пальте). Перед началом эксперимента адсорбенты удаляют при 723 K в течение 10 часов в высоком вакууме ( $10^{-3}$  Па). Дифференциальные теплоты адсорбции  $\text{CO}_2$  на цеолите NaX ( $Q_d$ ) находятся в пределах 70-51,2 кДж/моль при низких насыщениях до адсорбции  $a = 0,53$  ммоль/г или 1/8 э.я. или по количеству молекул  $\text{CO}_2$  в одной сверхполости за счет адсорбции  $\text{CO}_2$  на протонах  $\text{H}^+$ , локализованных в сверхполостях цеолита. Затем адсорбция начинается при  $a = 0,31$  ммоль/г и теплоте  $Q_d = 51,2$  кДж/моль и постепенно уменьшается, постепенно приближаясь к теплоте конденсации. От  $a=5,37$  ммоль/г при последующей адсорбции до окончательной адсорбции  $\text{CO}_2$  приближается к теплоте конденсации. Всего на исходном цеолите NaX адсорбируется 7,4 ммоль/г  $\text{CO}_2$ , на регенерированном цеолите NaX — 6,4 ммоль/г. В цеолите  $\text{CO}_2$  дифференциальная теплота адсорбции начинается с  $Q_d \sim 65,37$  кДж/моль, а энергия резко снижается до 43 кДж/моль при адсорбции 0,7 Ммоль/г. Тепло увеличивается до 58 кДж/моль, пока величина адсорбции не составит 1,3 ммоль/г. Затем теплота адсорбции изменяется и уменьшается. При 3-5 и 6 ммоль/г количество теплоты соответствует минимумам волновых изменений. Опять же, теплота адсорбции оксида углерода (IV) приближается к теплоте насыщения конденсации. Адсорбцию  $\text{CO}_2$  на цеолите NaX рассчитано с помощью ТОЗМ.

$$a=5,943\exp[(A/21,24)^3]+2,165\exp[-(A/13,39)^4]$$



**Рис 19.** Энтропия адсорбции  $\text{CO}_2$  на цеолитах NaX и CaA при 303K, штрих линия средняя интегральная энтропия а)- NaX (b)- регенерированный NaX, c)- CaA (d)- регенерированный CaA

Изотерма адсорбции воды на регенерированном цеолите CaA описывается трехчленным уравнением ТОЗМ (рис.2).

$$a = 2,17 \exp[-(A/18,14)^3] + 2,25 \exp[-(A/9,32)^4]$$

Молярную дифференциальную энтропию адсорбции  $\text{CO}_2$  на цеолите NaX рассчитывали по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Взаимодействие адсорбированных молекул  $\text{CO}_2$  с катионами  $\text{Na}^+$  в пространстве  $S_{III}$  приводит к уменьшению энтропии до -16 Дж/моль\*К. Средняя молярная интегральная энтропия адсорбции превышает энтропию жидкого диоксида углерода на 13 Дж/моль\*К.

В цеолите CaA наблюдается, что молекулы адсорбции  $\text{CO}_2$  сильно локализуют четырехмерные кластеры до пяти катионов  $\text{Ca}^{+2}$ . Средняя интегральная энтропия для цеолита CaA составляет -25,5 Дж/моль\*К, что значительно меньше энтропии подвижности адсорбированных молекул оксида углерода (IV) в стандартных условиях. Всего на исходном цеолите CaA адсорбируется 4,3 ммоль/г  $\text{CO}_2$ , на регенерированном цеолите CaA — 4,1 ммоль/г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными научными и практическими результатами диссертационной работы являются:

1. Изостермы адсорбции воды, сероуглерода на цеолитах NaX, CaA и CaANaA и изотермы адсорбции молекул воды и углекислого газа на регенерированных цеолитах NaX, CaA описаны с использованием двух- и трехчленного уравнения теории объемной заполнения микропор. (ТОЗМ).

2. Теплота адсорбции воды в цеолите NaX и CaA имеет ступенчатый вид, все эти ступени формируют одно- и многомерные сорбционные кластеры  $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$  и  $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Ca}^{+2}$  в матрице цеолита. Изотерму адсорбции выражали

Изотерма адсорбции воды на регенерированном цеолите NaX описывается трехчленным уравнением ТОЗМ.

$$a = 5,17 \exp[-(A/19,14)^3] + 2,55 \exp[-(A/14,32)^4]$$

Изотерму адсорбции молекулы оксида углерода (IV) на цеолите CaA описывали с помощью двухчленным уравнением ТОЗМ.

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

уравнением ТОЗМ с тремя состояниями. Подвижность молекул воды в суперпространствах этих цеолитов выражается как близкая к подвижности молекул воды в твердом состоянии.

3. Адсорбция воды на исходном и регенерированном цеолите СаА первоначально адсорбируется в пустотах цеолитной матрицы  $S_{II}$ , когда перепад тепла высок, создавая вид небольшой волнистой линии. Адсорбция составляет 12 ммоль/г при уменьшении энтропии четырех адсорбированных молекул воды до  $-36$  Дж/моль\*К. при увеличении до  $-2,0$  Дж/моль\*К она составляет 13,2 ммоль/г. В конце процесса значения энтропии указывают на следующую адсорбат-адсорбатную связь молекул воды, например дифференциальную теплоту.

4. 61,5 кДж/моль при адсорбции  $CO_2$  на цеолите NaX и 57,2 кДж/моль при регенерации. Дифференциальная теплота адсорбции уменьшается и достигает максимальной теплоты между 4 ммоль/г и 5 ммоль/г. В регенерированном цеолите NaX количество адсорбированного оксида углерода (IV) на 10% меньше, чем в исходном цеолите.

5. Цеолит СаА выделяет 65 кДж/моль тепла при адсорбции  $CO_2$  и 58 кДж/моль при регенерации. Дифференциальная теплота адсорбции уменьшается волнообразно с кривыми. В регенерированном цеолите СаА кривые дифференциальной теплоты адсорбции, изотермы и молярной энтропии немного ниже, чем у исходного цеолита. Средняя интегральная энтропия адсорбции  $CO_2$  на цеолитах СаА составляет  $-25,5$  Дж/моль\*К, при регенерации  $-20$  Дж/моль\*К.

6. Результаты проведенных исследований – регенерированные цеолиты позволяют повторно использовать для осушки и очистки от сернистых соединений нефтепродуктов и биогаз, обезвреживание сточных вод.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE  
PhD.03/30.12.2019.K/T.66.02 NAMANGAN ENGINEERING AND  
TECHNOLOGY INSTITUTE**

---

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

**NURIDINOV OLIMJON KUTBIDINOVICH**

**THE MECHANISM OF ADSORPTION OF H<sub>2</sub>O AND COS IN A WIDE  
RANGE OF EQUILIBRIUM PRESSURE AND TEMPERATURE IN  
NANOSTRUCTURED ZEOLITES**

**02.00.11 – Colloidal and Membrane Chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) CHEMICAL  
SCIENCES**

**Namangan-2022**

**The dissertation subject of Doctor of Philosophy (PhD) is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2022.2.PhD/K509**

Dissertation was carried out at Namangan engineering and technology institute and the 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](http://www.ionx.uz) and on the website of «ZiyoNet» Information and educational portal [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)

<b>Research consultant:</b>	<b>Ergashev Oybek</b> Doctor of Chemical Sciences, professor
<b>Official Opponents:</b>	<b>Akbarov Khamdam</b> Doctor of Chemical Sciences, professor <b>Salikhanova Dilnoza</b> Doctor of technical sciences, professor
<b>Leading organization:</b>	<b>Tashkent Institute of Chemical Technology</b>

Defense will take place on «12» November, 2022 y. At 09<sup>00</sup> o'clock at the meeting of scientific council PhD.03/30.12.2019.K/T.66.02 under Namangan engineering and technology institute. Address: 7, Kosonsoy Street, Namangan District, 160115, Namangan, tel.: (99869) 228-76-75, Fax: (99869) 228-76-71, e-mail: [niei\\_info@edu.uz](mailto:niei_info@edu.uz).

Dissertation can be reviewed at the Information-resource Centre at the Institute Namangan engineering and technology institute (registration number №184). (Address: 7, Kosonsoy Street, 160115, Namangan, tel.: (99869) 228-76-75, Fax: (99869) 228-76-71)

Abstract of dissertation was mailed by «29» October, 2022 y.  
(mailing report №11 «29» October 2022 year).

**I.T.Shamshidinov**  
Chairman of Scientific council  
on awarding, of scientific degree Dr ch.sci., prof.

**D.Sh. Sherkuziev**  
Scientific secretary of Scientific council  
on award of scientific degree, Dr of tech.sci., prof

**A.S.Boymirzaev**  
Chairman of scientific seminar at scientific council on  
awarding of scientific degree,  
Dr ch.sci., prof.

## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of the research work** is the consists in determining the complete thermodynamic characteristics of adsorption of water, carbon oxysulfide, carbon dioxide molecules on initial and regenerated CaA, NaX zeolites.

**The object of the research work** is to determine the laws of formation, localization, adsorption of ion-molecular complexes in the matrix of zeolites and the molecular mechanism of adsorption.

**The scientific novelty of the dissertation research** is the following:

**The scientific novelty of the research work is the following:**

Full thermodynamic characteristics of H<sub>2</sub>O and COS adsorption on CaA, CaNaA, NaX zeolites were determined by isosteric method;

The heats of water adsorption in CaA, CaNaA, NaX zeolites are stepwise, and it has been proven that one- and multi-dimensional adsorption clusters of the form (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>/Na<sup>+</sup> and (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>/Ca<sup>2+</sup> are formed in the stoichiometric dimensions of each step of the zeolite matrix;

In CaA zeolite, it was determined that Ca<sup>2+</sup> cations are the adsorption center, in this case COS molecules form (COS)<sub>2</sub>/Ca<sup>2+</sup> complex with Ca<sup>2+</sup> cations, and NaCaA zeolite has Ca<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> cations as adsorption centers;

thermal and thermooxidation regeneration of zeolites with the participation of microwaves was found to be efficient in terms of energy and time;

It was determined that the sorption properties of regenerated zeolites are 10% lower than the initial zeolites.

**Implementation of research results.** Based on the scientific results obtained on determining the adsorption properties of the original and regenerated NaX and CaA zeolites:

The technology of purifying oil products from water, sulfur and nitrogen compounds using regenerated NaX zeolite is included in the "List of promising developments for implementation in 2022-2024" of "Chinoz ORP" ("Uzbekneftgaz" JSC dated September 7, 2022 02-18-8-46 -number reference). As a result, it allows cleaning of gasoline and diesel fuel from water, sulfur and nitrogen compounds;

The technology of regeneration of petroleum products from sulfur compounds using regenerated CaA zeolite is included in the "List of promising developments for implementation in 2022-2024" of "Chinoz ORP" ("Uzbekneftgaz" JSC reference No. 02-18-8-46 of September 7, 2022) . As a result, it allows cleaning of gasoline and diesel fuels from water, sulfur and nitrogen compounds.

**The structure and volume of the thesis.** The dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion, a bibliography and a appendix. The volume of the dissertation is 120 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST of PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть; I part)**

1. Эргашев О.К. Рахматқариева Ф.Г. Абдулхаев. Т.Д. Нуридинов. О.К. Сопоставление изотерм и термодинамических характеристик адсорбции паров воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA. кинетика адсорбции. UNIVERSUM Химия и биология, (Москва, Россия), 2020, №8(74). - С.43-48. (02.00.00., №2)

2. Эргашев О.К. Рахматқариева Ф.Г. Абдулхаев. Т.Д. Нуридинов. О.К.Изотермы и изостеры адсорбции паров воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA. UNIVERSUM Химия и биология, (Москва, Россия), 2020, №8(74). - С.48-55. (02.00.00., №2)

3. О.К. Эргашев, О.К. Нуридинов. Isotherm, differential heats and entropies adsorption of carbonyl sulfide in zeolite CaA. Namangan muhandislik-texnologiya instituti Ilmiy-texnika jurnali. Volume 7. Issue 2. 2022. p 186-190. (02.00.00., №33)

4. О.К. Нуридинов. Дифференциальные теплоты адсорбции паров воды в цеолитах NaX, CaA и NaCaA. ЎЗМУ хабарлари. 2022., 3/2- сон, 421-423 б. (02.00.00., №12)

5. О.К. Эргашев, О.К. Нуридинов. Nanostrukturali sintetik seolitlarni regeneratsiya qilishning innovatsion metod va texnologiyalari. Андижон машинасозлик институти. Махсус сон 2021., №1., 242-247 б. (02.00.00., № 41)

6. Рахматқариева Ф.Г. Абдулхаев. Т.Д. Нуридинов. О.К. Изотерма, дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции диоксида углерода в цеолите NaX. ACADEMIC RESEARCH IN EDUCATIONAL SCIENCES VOLUME 2 | ISSUE 3 | 2021.– p 357-364. (12) Index Copernicus, (23) Scientific Journal Impact Factor. Ўзбекистон. ISSN: 2181-1385

**II бўлим (II часть; II part)**

7. О.К. Нуридинов О.К. Эргашев, Т.Д. Абдулхаев, О. Адилалимов. Цеолитларида сув буғи адсорбция дифференциал иссиқлиги. Наманган муҳандислик-технология институти илмий-техника журнали. Махсус сон (1), 5-том. 2020й., 159-163 б.

8. О. Нуридинов. Изотермы адсорбции паров воды в цеолитах наноструктури. “Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов” мавзусидаги республика илмий - амалий конференцияси. 12-14 май. Тошкент. 2022. 521-522 б.

9. O.K. Ergashev, O.K. Nuridinov. Mikrotўlқin нурлари таъсирида синтетик цеолитларни регенерациялаш. “Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов” мавзусидаги республика илмий - амалий конференцияси. 12-14 май. Тошкент. 2022. 723-724 б.

10. O.K. Ergashev, O.K. Nuridinov. Синтетик цеолитларни термооксидлаш усулида регенерациялаш. “Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов” мавзусидаги республика илмий - амалий конференцияси. 12-14 май. Тошкент. 2022. 724-725 б.

11. O. Nuridinov. Наноструктурали синтетик цеолитлар регенерацияси методлари. “Fan va ishlab chiqarish integratsiyalashuvi sharoitida kimyo texnologiya, kimyo, va oziq-ovqat sanoatidagi muammolar va ularni bartaraf etish yo'llari” Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to'plami II-qism. 2022 yil 3-4 iyun, Namangan. 2022, 236-237 betlar.

12. O. Nuridinov. Chuqur regeneratsiyalangan A va X tipidagi sintetik seolitlarni qayta qo'llash imkoniyatlari. “Кимёнинг ривожидида фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари” мавзусидаги республика илмий-амалий конференция. Тошкент.2022й. 22-23 сентябрь. 223-224 бетлар.

13. Ergashev O.K, Nuridinov O.K. Water vapor adsorption isotherms in NaX, CaA, AND NaCaA zeolites. Materials of the XV international scientific and practical conference CONDUCT OF MODERN SCIENCE -2019. November 30 - December 7, 2019. Volume 14. SCIENCE AND EDUCATION LTD Registered in ENGLAND & WALES Registered Number: 08878342 OFFICE 1, VELOCITY TOWER, 10 ST. MARY'S GATE, SHEFFIELD, S YORKSHIRE, ENGLAND, S1 4LR

14. Ergashev. O.K. Nuridinov O.K. Davlatova O.Z. DGU № 16365. Seolitlarni termooksidlash regeneratsiyasini mikroto'lқinlar yordamida jadallashtirish.

Автореферат «Наманган муҳандислик-технология институти Илмий техника журнали» таҳриридан ўтказилди ва ўзбек, рус, инглиз тилларидаги матнлари мослиги текширилди («29» октябрь 2022 й.).

Босишга рухсат этилди: «29» октябрь 2022 й.  
Бичим 60x84  $\frac{1}{16}$ , “Times New Roman”  
Гарнитурда рақамли босма усулида босилди.  
Шартли босма табағи: 3. Адади: 70. Буюртма № 37.  
НамМТИ босмахонасида чоп этилган.  
Наманган шаҳри, Косонсой кўчаси, 7-уй.