

**НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/29.08.2023. К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

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

ДЕХКАНОВА НИГОРА НАМАНЖАНОВНА

**13 X ТИПИДАГИ ЦЕОЛИТЛАРДА ОЛТИНГУГУРТЛИ БИРИКМАЛАР
АДСОРБЦИЯСИНИНГ ТЕРМОДИНАМИК ХУСУСИЯТЛАРИ ВА
ИОН-МОЛЕКУЛЯР МЕХАНИЗМЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Наманган-2023

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

Дехканова Нигора Наманжановна

13 X типдаги цеолитларда олтингугуртли бирикмалар адсорбциясининг термодинамик хусусиятлари ва ион-молекуляр механизмлари 3

Дехканова Нигора Наманжановна

Термодинамические свойства и ионно-молекулярные механизмы адсорбции серосодержащих соединений на цеолитах типа 13 X 21

Dexkanova Nigora Namanjanovna

Thermodynamic properties and ion-molecular mechanisms of adsorption of sulfur-containing compounds on Type 13 X zeolites.....

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 44

**НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/29.08.2023. К/Т.66.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

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

ДЕХКАНОВА НИГОРА НАМАНЖАНОВНА

**13 X ТИПИДАГИ ЦЕОЛИТЛАРДА ОЛТИНГУГУРТЛИ БИРИКМАЛАР
АДСОРБЦИЯСИНИНГ ТЕРМОДИНАМИК ХУСУСИЯТЛАРИ ВА
ИОН-МОЛЕКУЛЯР МЕХАНИЗМЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Наманган–2023

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим, фан ва инновациялар Вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2023.2.PhD/K644 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 va «ZiyoNet» ахборот таълим тармоғига (www.ziyo.net) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Раҳматқариева Феруза Гайратовна
кимё фанлари доктори, катта илмий ходим

Расмий оппонентлар:

Қулдашева Шахноза Абдулазизовна
кимё фанлари доктори, профессор

Ихтиярова Гулнора Акмаловна
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети

Диссертация ҳимояси Наманган муҳандислик-технология институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.03/29.08.2023.К/Т.66.02 рақамли илмий кенгашнинг 2023 йил «04» ноябрь соат 11⁰⁰ да ўтадиган мажлисида бўлади (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7. Тел.: (+99869) 228-76-75, факс: (+99869) 228-76-71, e-mail: nic_i_info@edu.uz).

Диссертация билан Наманган муҳандислик-технология институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (558-рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7. Тел.: (+99869) 228-76-75, факс: (+99869) 228-76-71.

Диссертация автореферати 2023 йил «23» октябрь куни тарқатилди.
(2023 йил «23» октябрдаги № 3 рақамли реестр баённомаси)

О.К.Эргашев

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

Д.Ш.Шеркўзиёв

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. Дунёда нефть-газ, фармацевтика ва бошқа саноат ишлаб чиқариш заводларида атроф муҳитга салбий таъсир кўрсатадиган турли тузилишга эга, олтингугуртли газ ҳолатдаги бирикмалар олинадиган маҳсулотнинг сифатнинг пасайишига олиб келади. Асосан табиий газ ва нефть маҳсулотлари таркибидаги метилмеркаптан, углерод оксисульфид ва водород сульфид газларидан тозалаш муҳим масалалардан бири ҳисобланади. Олтингугуртли микроўлчамли кўшимчалардан тозалашда юқори сорбцион хусусиятга эга синтетик цеолитлардан фойдаланилади. Шунингдек, ҳозирда адсорбцион тозалашда узок вақт хизмат қиладиган юқори сорбцион ҳажмдаги микроғовакли адсорбентларга бўлган талаб йилдан йилга ошиб бормоқда. Юқори сорбцион хусусиятини сақлаган ҳолда узок муддат ишлатиладиган цеолитларни олиш усуллари аниқлаш ва олинган натижалар асосида илмий ва амалий янгиликларга эришиш муҳим аҳамиятга эга.

Бугунги кунда жаҳонда адсорбцион усулда тозалаш учун зарур бўлган микроғовакли синтетик адсорбентлар ва уларнинг сорбцион жараёни механизмларини ва олиш технологиясини ишлаб чиқиш бўйича илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Бу борада, ҳозирда мавжуд синтетик микроғовакли цеолитларнинг таркибини аниқлаш; цеолитларни эксплуатацион хусусиятларини аниқлаш; кислоталик хоссасини намоён қилувчи бирикмалар цеолит структурасига таъсирини аниқлаш; адсорбцияланган олтингугуртли газларнинг тўлиқ термодинамик хусусиятлари ва термокинетик қонуниятини ўрганиш; синтетик цеолитларни узок муддат сорбцион хоссаларини сақлаб қолиш технологиясини ишлаб чиқишга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикамизда кимё саноатини жадал ривожлантириш, янги ишлаб чиқариш қувватларини яратиш, рақобатбардош маҳсулотларнинг турларини ва ҳажмини кенгайтиришга олиб келмоқда. Жумладан, микроғовакли адсорбентлар синтез қилиш ва уларнинг адсорбцион хусусиятларини тўлиқ ўрганиш бўйича илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришга қаратилган Янги Ўзбекистон тараққиёт стратегиясининг учинчи йўналишида «Нефть-газ соҳасида трансформация жараёнларини жадаллаштириш орқали табиий газ таъминотида ижтимоий ҳимоя кафолатлари белгиланган ҳолда бозор механизмларини жорий этиш»¹ вазифалари белгиланган. Бу борада микроғовакли адсорбентларни олиш 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

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПФ-60-сон 28-январдаги «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги фармони

апрелдаги 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 ривожлантиришга қаратилган «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт 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, олтингугуртли бирикмаларнинг адсорбция жараёнлари механизми, молекуляр термодинамик хусусиятлари ҳақида маълумотлар кам учрайди.

Хорижий олимларнинг тадқиқот ишлари шуни кўрсатадики М.М. Дубинин биринчилардан бўлиб, калориметрик усулда СаА цеолитларига сув молекуласининг адсорбцияси изотермаларини аниқлаган. Anne Julbe ва Martin Drobek лар цеолитларда катион алмашилиши ва тузилишини, Tao Zhu, Xing Zhang лар учувчан органик бирикмалар адсорбцияси, Италиялик G. Martra, S. Coluccia ва бошқалар ИК спектр усули ёрдамида NaX ва NaY цеолитларига аммиак ва бензолнинг адсорбциясини, Anett Kondor, András Dallosлар, Huimin Zheng, Liang Zhao ва бошқалар фожазитларга моно- ва ди- ароматик бирикмалар адсорбциясини изотермаларини газ-суюқлик 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 нанокомполитларга ҳар хил молекулалар адсорбциясини вакуумли магбен қурилмасида ўрганишган. Мамлакатимизда к.ф.д., профессор Г.У. Раҳматқариев раҳбарлигида илмий мактаб яратилган бўлиб, унинг вакиллари Ф.Г. Раҳматқариева, О.К.Эргашев, Х.Н.Бахронов, Э.Б.Абдурахмонов, Д.Ж.Жумаева, Й.Ю.Якубов, Ғ.А.Долиев, Т.Д.Абдулхаев, М.Х.Коххаров ва бошқалар томонидан А, X, Y ва LSX русумидаги цеолитлар, гил минераллари, аэросил, мусковит, силикалит, рутил ва бошқа адсорбентларни юқори вакуумли адсорбцион микрокалориметрик қурилмада борадиган адсорбцион жараёнлар механизмини тўлиқ ёритиш бўйича катта ҳажмдаги тадқиқотларни амалга оширилган.

Шу билан бирга синтетик цеолитларни синтез қилиш, кинетикаси ва термодинамик параметрларини тадқиқ этиш, уларнинг физик-кимёвий ва технологик кўрсаткичларини аниқлаш, яратилган микроғовакли адсорбентларнинг ҳосил қилиш механизмларини исботлаш, регенерациялаш-

нинг содда, энергия тежамкор технологияларини ишлаб чиқиш йўналишида илмий ишлар олиб борилмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган илмий тадқиқот муассасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-Ф-7-010 рақамли «Наноструктурали фожазит типдаги цеолитлар панжараси юзасида ион-молекуляр кластерларни энергетикаси, тузилиши ва жойлашиши» (2017-2020 йй.) ва «Алюминий ва кремний оксидлари бўлган импорт адсорбентлари ўрнини босиш, адсорбция назарий асосларини ривожлантириш мақсадида асоси каолин бўлган адсорбент микроғоваклари ва юзаларида сув буғи, метил ва этил спиртлари ва бошқа бирикмаларни сорбция энергетикасини тадқиқ этиш» ва «Қатор сорбентларни импорт ўрнини босиш ва адсорбция назарий асосларини ривожлантириш мақсадида цеолит, кўмир адсорбентлари юзасида сульфидлар ва бошқа бирикмаларни сорбция энергетикасини тадқиқ этиш» (2022 й.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалари ва бюджет дастурини бажариш доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади 13 X типдаги Na^+ ва Li^+ катионли цеолитларида водород сульфид, углерод оксисульфид ва метилмеркаптан молекулалари адсорбциясининг тўлиқ термодинамик хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

13 X типдаги Na^+ ва Li^+ катионли цеолитларида водород сульфид, углерод оксисульфид ва метилмеркаптан молекулалари адсорбциясининг изотермалари, дифференциал иссиқлиги, энтропия ва термокинетикаси тавсифларни аниқлаш;

13 X типдаги цеолитларида водород сульфид, углерод оксисульфид ва метилмеркаптан молекулалари адсорбцияси изотермаларини тадқиқ қилиш ва уларни микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясига тегишли бўлган тенгламалар орқали тавсифлаш;

водород сульфид, углерод оксисульфид ва метилмеркаптан молекулалари молекуляр намуна сифатида фойдаланган ҳолда, NaX ва LiX цеолитлари структурасини тадқиқ қилиш;

13 X типдаги Na^+ ва Li^+ катионли цеолитлари матричасига водород сульфид, углерод оксисульфид ва метилмеркаптан молекулалари ютилишидан ҳосил бўладиган ион-молекуляр комплексларнинг ҳолати ва адсорбцион механизмларини аниқлаш;

13 X типдаги Na^+ ва Li^+ катионли цеолитларининг эксплуатацион даврийлигини аниқлаш ва адсорбцион имкониятларини тадқиқ этиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида 13 X типдаги Na^+ ва Li^+ катионли цеолитлари, водород сульфид, углерод оксисульфид ва метилмеркаптан молекулаларидан иборат.

Тадқиқотнинг предмети 13 X типдаги Na^+ ва Li^+ катионли цеолитлари, водород сульфид, углерод оксисульфид ва метилмеркаптан молекулалари адсорбция қонуниятлари, цеолитлар супербўлиқғида ион-молекуляр комплексларнинг шаклланиши, адсорбциянинг молекуляр механизмлари ташкил этган.

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

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

юқори вакуумли микрокалориметрик қурилмада ҳажмий усулда 13 X типдаги Na^+ ва Li^+ катионли цеолитларда H_2S , CH_4S ва COS молекулалари адсорбциясининг тўлиқ термодинамик хусусиятлари аниқланган;

13 X цеолитларида H_2S , CH_4S ва COS молекулалари адсорбцияси дифференциал иссиқлиги поғонасимон кўринишда бўлиб, ҳар бир поғонада ҳосил бўлган $(\text{H}_2\text{S})_n/\text{Me}^{n+}$, $(\text{CH}_4\text{S})_n/\text{Me}^{n+}$ ва $(\text{COS})_n/\text{Me}^{n+}$ ион-молекуляр комплекслар стехиометрик ўлчамларга мос келиши исботланган;

13 X цеолитларида H_2S , CH_4S ва COS молекулалари адсорбция энтропияси стандарт ҳолат энтропия қийматларидан анча пастда бўлиши адсорбат молекулаларининг Na^+ ва Li^+ катионлари билан $(\text{H}_2\text{S})_n/\text{Me}^{n+}$, $(\text{CH}_4\text{S})_n/\text{Me}^{n+}$ ва $(\text{COS})_n/\text{Me}^{n+}$ ион-молекуляр комплекслар ҳосил қилганлигидан далолат беради. Шунингдек, H_2S , CH_4S ва COS молекулалари 13 X цеолитлари матричасига локализацияланиши аниқланган;

кислоталик хоссаларини намоён қилувчи газ ҳолатдаги олтингугуртли бирикма молекулаларига, ўрганилган NaX ва LiX цеолитлар структурасининг чидамлилиги аниқланган;

13 X типдаги Na^+ ва Li^+ катионли цеолитларда H_2S , CH_4S ва COS молекулалари адсорбция изотермалари микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясининг математик тенгламалари асосида исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

13 X типдаги Na^+ ва Li^+ катионли цеолитларга водород сульфид, углерод оксисульфид ва метилмеркаптан молекулалари адсорбциясининг асосий термодинамик тавсифлари, изотерма, энтальпия, дифференциал молли энтропия ва термокинетика натижаларига асосланган ҳолда янги авлод юқори самарадор микроғовакли сорбентларни синтез қилиш имконияти яратилган;

«Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи» МЧЖ да нефт маҳсулотларидан микроўлчамли олтингугуртли бирикмаларни адсорбция қилиб ажратиб олиш имкониятлари асосланган.

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

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти физик-кимёвий адсорбцияга оид назарий билимларни ривожланишига ҳамда юқори аниқликка эга бўлган махсус юқори вакуумли адсорбцион қурилма ёрдамида олинган натижаларнинг физик-кимёвий кўрсаткичлар бўйича олинган маълумотларга асосланиб, синтетик 13 X типдаги цеолитларга олтингугуртли бирикмалар адсорбцияси термодинамик функцияларини тўлиқ аниқлашга асос бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти турли хил ўлчамдаги газ ҳолатдаги олтингугуртли бирикма молекулаларининг 13 X типидagi цеолитларга ютилишини бошланғич босимдан то бир атмосфера босимигача бўлган жараённинг тўлиқ адсорбцион механизмларини ва адсорбат молекулаларининг фаол марказлардаги катионлар билан ҳосил қилган ион-молекуляр комплексларини ҳосил бўлишини ўрганган ҳолда, янги турдаги микроғовакли адсорбентларнинг олиниши ва қўлланилишига хизмат қилади. Бундан ташқари ОТМ магистрантларига физик, коллоид ва тиббий кимё фанидан ўтиладиган махсус курсларда қўллашга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. NaX ва LiX цеолитлар аналогларининг адсорбцион хусусиятларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

Нефт маҳсулотларини водород сульфид, метилмеркаптан ва этилмеркаптан молекулаларидан тозалашда 13X русумидаги цеолит аналоглари «Фарғона НҚИЗ» МЧЖнинг «2024-2025 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Фарғона НҚИЗ» МЧЖнинг 2023 йил 24 мартдаги 02-03-01/54-сон маълумотномаси). Натижада, нефт маҳсулотларини водород сульфид молекулаларидан 99% гача, метилмеркаптан ва этилмеркаптан молекулаларидан 98,5% гача тозалаш имконини берди.

Нефтни қайта ишлашда чиқадиган оқова сувларни нефт маҳсулотларидан тозалашда 13X русумидаги типидagi цеолит аналоглари «Фарғона НҚИЗ» МЧЖнинг «2024-2025 йилларда амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («Фарғона НҚИЗ» МЧЖнинг 2023 йил 24 мартдаги 02-03-01/54-сон маълумотномаси). Натижада, нефтни қайта ишлашда чиқадиган оқова сувларни нефт маҳсулотларидан 93,3% гача 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 15 та илмий иш чоп этилган. Шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та мақола, жумладан 3 таси Республика ва 1 таси МДХда журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, олтита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 115 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 очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш рўйхати келтирилган, чоп этилган ишлар ва диссертациянинг ҳажми, тузилиши бўйича маълумотлар берилган.

Диссертациянинг **“13X типдаги синтетик цеолитларнинг физик-кимёвий хоссалари ва улардаги актив марказларнинг ўзига хослиги (адабиётлар шарҳи)”** деб номланган биринчи бобида, X типдаги синтетик цеолитлар ҳақида умумий тушунча, уларнинг адсорбцион хусусиятлари, цеолитларда олтингугуртли бирикмалар адсорбциясининг термодинамик хусусиятлари, ион-молекуляр механизмлари, олтингугуртли бирикмаларнинг адсорбцияси бўйича хорижий ва маҳаллий олимларнинг тадқиқот ишлари ҳақида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Изланиш объектлари ва физик-кимёвий тадқиқ қилиш усуллари»** деб номланган иккинчи бобида универсал адсорбцион-микрокалориметрли қурилмаларда ишлаш ва олинган натижаларни назарий ҳисоблашларда фойдаланиладиган формулалар ва адсорбент сифатида X типдаги цеолитлар тури ва адсорбат сифатида олтингугуртли бирикмалар тўғрисида батафсил маълумотлар берилган.

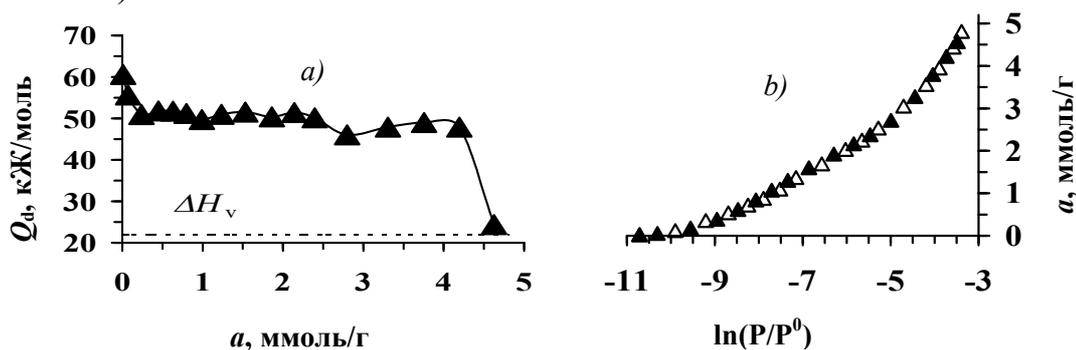
Диссертациянинг **“NaX цеолитига водород сульфид, метилмеркаптан ва углерод оксисульфид адсорбцияси қонуниятлари”** деб номланган учинчи бобида NaX цеолитига водород сульфид, метилмеркаптан ва углерод оксисульфид молекулаларининг адсорбция изотермаси, дифференциал иссиқлиги, адсорбция дифференциал энтропияси ҳамда адсорбция мувозанат вақти, адсорбатларнинг цеолит супербушлиқларига сўрилиши калориметрик таҳлиллари келтирилган.

1(a)-расмда NaX цеолитига водород сульфид молекулалари адсорбцияси миқдори (a , ммоль/г) бўйича дифференциал иссиқлиги (Q_d , кЖ/моль) ўзгариши графиги берилган. Водород сульфид адсорбцияси иссиқлик конденсация (ΔH_v) узук чизиқлар билан кўрсатилган. Бошланғич тўйинишларда адсорбция миқдори 0,01 ммоль/гни ташкил қилади, дифференциал иссиқлик эса 60,01 кЖ/молни ташкил қилади. 0,23 ммоль/г водород сульфид молекуласи адсорбцияланганда дифференциал иссиқлик 50,91 кЖ/молга тенг бўлади. Водород сульфид молекулалари адсорбциясининг нисбатан доимий дифференциал иссиқлиги 0,24 ммоль/гдан 2,4 ммоль/г оралиғида бориб, адсорбатнинг иссиқлик конденсацияси қийматидан ~2,35 баровар юқори бўлади. Дифференциал иссиқлик 49,73 кЖ/мольдан 50,37 кЖ/мольгача бироз кўтарилади, бу ерда 0,87 ммоль/г водород сульфид адсорбцияланади. NaX цеолитининг битта супербўшлигида жами 4.63 ммоль/г водород сульфид молекулалари адсорбцияланади.

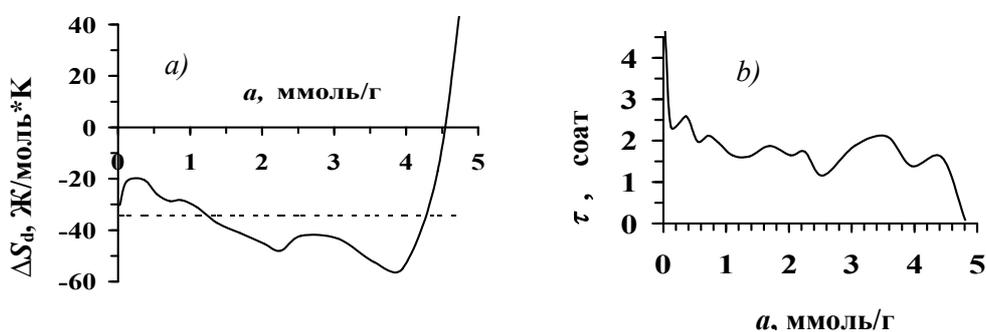
1(b)-расмда NaX цеолитига водород сульфид молекулалари адсорбция изотермаси икки ҳадли микроғовакларнинг тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида тавсифланди.

$$a = 2.67 \exp[-(A/19,76)^5] + 3.43 \exp[-(A/10.10)^4]$$

a -микроговакларда адсорбция миқдори, $A=RT \ln(P^0/P)$ -эркин энергия иши (кЖ/моль).



1-расм. 303 К ҳароратда NaX цеолитига водород сульфид адсорбция дифференциал иссиқлиги (a), изотермаси (b)

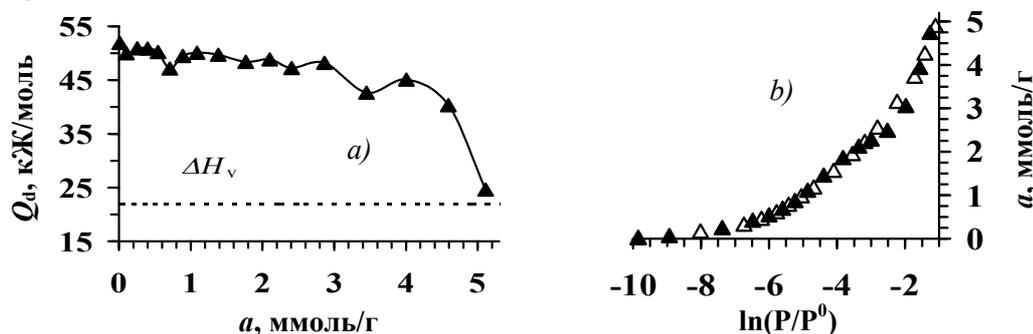


2-расм. 303 К ҳароратда NaX цеолитига водород сульфид адсорбция энтропияси (a), мувозанат вақти (b)

2(a)-расмда NaX цеолитида водород сульфид адсорбцияси дифференциал энтропияси келтирилган. Жараён бошланишида энтропия қиймати $-30,27$ Ж/моль*Кни ташкил қилади. Ундан кейин эса адсорбция энтропиясида бироз максимум ўсиш кузатилиб, $-20,42$ Ж/моль*Кгача кўтарилди. Кейинги адсорбат молекулалари адсорбциясида дифференциал энтропия графиги аста секинлик билан $3,95$ ммоль/ггача бўлган ораликликларда энтропия қийматларида пасайиш кузатилади. Энг максимал пасайиш $-53,87$ Ж/моль*Кни ташкил қилади. Бунда водород сульфид молекулалари кучли локализацияланган ҳолатда бўлади. Цеолитнинг супербўшлиғида $0,36$ ммоль/гдан $4,05$ ммоль/г адсорбция ораликларида адсорбат молекулалари S_{II} бўшлиқда адсорбцияланади. Бунда уртача интеграл энтропия $-34,28$ Ж/моль*К ни ташкил этади. Адсорбция миқдори $4,5$ ммоль/гдан кейинги адсорбцияланган водород сульфид молекулалари аста секинлик билан стандарт ҳолат энтропиясини ташкил қилади.

2(b)-расмда NaX цеолитига водород сульфид адсорбцияси иссиқлик мувозанат вақти (термокинетикаси) келтирилган. Ушбу цеолитда мувозанат вақти чизиқлари дастлаб юқоридан кескин пастлашиши $0,3$ ммоль/гдан кейин эса тўлқинсимон кўринишда боради. NaX цеолитига водород сульфид адсорбцияси мувозанат вақти дастлаб $4,79$ соатни ташкил қилади. Адсорбция миқдори $0,12$ ммоль/га етганда эса адсорбция иссиқлик мувозанат вақти $2,33$

соатни ташкил қилади. Кейинги водород сульфид молекулалари адсорбцияланишида кичик минимум ва максимум қийматларни ҳосил қилади ва иссиқлик мувозанатга келишига 1,2 соат вақт сарфланади. Жараён охирида мувозанат вақти 10 дақиқагача камаяди.



3-расм. 303 К ҳароратда NaX цеолитига метилмеркаптан адсорбция дифференциал иссиқлиги (a), изотермаси (b)

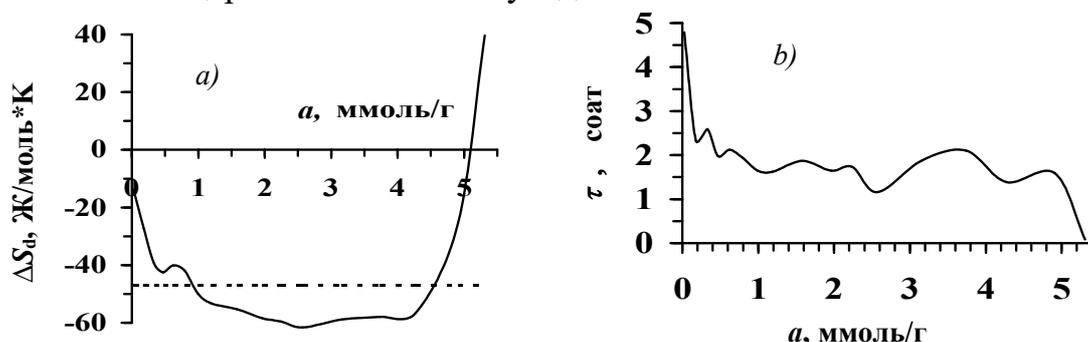
3(a)-расмда NaX цеолитига метилмеркаптан молекулалари адсорбцияси миқдори (a , моль/г) бўйича дифференциал иссиқлиги (Q_d , кЖ/моль) ўзгариши графиги берилган. Дастлабки тўйинишларда метилмеркаптан молекулалари адсорбция миқдори 0,01 ммоль/гни ташкил қилади, дифференциал иссиқлик эса 51,95 кЖ/молни ташкил қилади. Адсорбция 0,1 ммоль/г га етганда дифференциал иссиқлик 50 кЖ/молга тенг бўлади. 0,1 ммоль дан кейинги метилмеркаптан молекулалари адсорбцияси иссиқлиги нисбатан доимий бўлади. Булар 0,1 ммольдан 2,87 ммоль/г оралигида бориб, адсорбатнинг иссиқлик конденсацияси қийматидан $\sim 2,22$ баровар юқори бўлади. 2,87 ммоль/г дан кейинги метилмеркаптан молекулаларининг адсорбция дифференциал иссиқлигининг графиги тўлқинсимон кўринишда пасайиб боради. Адсорбция 0,78 ммоль/г га етганда адсорбция иссиқлигида бироз пасайиш кузатилади. Бунда дифференциал иссиқлик 47,17 кЖ/молга тенг бўлади. Кейинги метилмеркаптан молекулалари адсорбциясида дифференциал иссиқликда бироз ўсиши кузатилади. Кейинги босқичда яъни 2,87 ммоль/гдан кейинги метилмеркаптан молекуласи иссиқлиги 42,69 кЖ/молга тенг бўлади ва бунда адсорбция миқдори 3,45 ммоль/гга тенг бўлади. Жараён охирида адсорбция иссиқлиги 24,62 кЖ/молга тенглашади. Бу иссиқлик доимийлиги 4,63 ммоль/ггача давом этади. Бунда метилмеркаптан конденсация иссиқлиги 23 кЖ/молга тенг бўлади. NaX цеолитининг битта супербўшлиғига жами 5.11 ммоль/г метилмеркаптан молекулалари адсорбцияланади.

3(b)-расмда NaX цеолитида метилмеркаптан молекулалари адсорбция изотермаси уч ҳадли микроғовакларнинг тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида тавсифланди.

$$a = 1.224 \exp[-(A/15.98)^3] + 1.339 \exp[-(A/11.49)^5] + 3.569 \exp[-(A/4.05)^3]$$

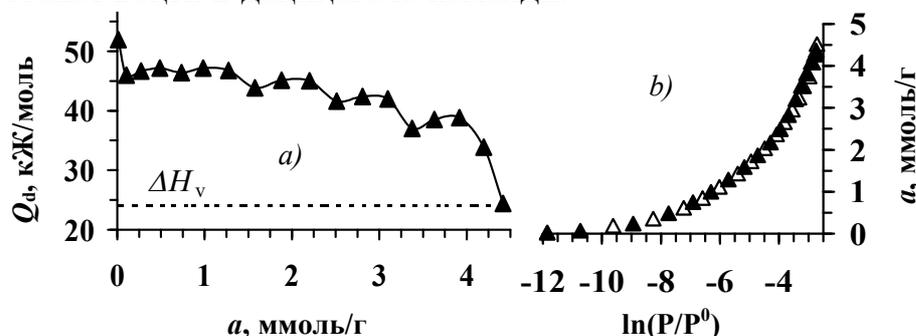
4(a)-расмда NaX цеолитида метилмеркаптан адсорбцияси дифференциал энтропияси келтирилган. Жараён бошланишида энтропия қиймати -13.78 Ж/моль*Кни ташкил қилади. 0.47 ммоль/гада энтропия қиймати -42,53

Ж/моль*Кни кўрсатади ва бунда адсорбция $a=0,03$ ммоль/г (Na^+ катионига адсорбцияланади) $\text{CH}_4\text{S}/\text{Na}^+$ ни ташкил этади. Ундан кейин эса адсорбция энтропиясида бироз максимум ўсиш кузатилиб, кейинги молекула метилмеркаптан бироз тўлқинсимон кўринишда минимум максимум чизиқлар ҳосил қилади. Адсорбция 1 ммоль/г ва 4,27 ммоль/га оралиқларида ўртача интеграл энтропия қийматидан пастда боради. Ўртача интеграл энтропия $-47,11$ Ж/моль*К ни ташкил этади. Адсорбция миқдори 4,5 ммоль/гдан кейинги адсорбцияланган метилмеркаптан молекулалари аста секинлик билан ҳаракатчан ҳолатга ўтади.



4-расм. 303 К ҳароратда NaX цеолитига метилмеркаптан адсорбция энтропияси (a), мувозанат вақти (b)

4(b)-расмда NaX цеолитига метилмеркаптан адсорбцияси иссиқлик мувозанат вақти (термокинетикаси) келтирилган. Адсорбция миқдори 0,12 ммоль/га етганда адсорбция иссиқлик мувозанат вақти 2,33 соатни ташкил қилади. Метилмеркаптан цеолит бўшлиқларидаги катионлар билан ўзаро таъсирда бўлганлиги сабабли мувозанат вақти узоқ давом этмайди. Жараён охирида мувозанат вақти 2 дақиқагача камаяди.



5-расм. 303 К ҳароратда NaX цеолитига углерод окси сульфид адсорбция дифференциал иссиқлиги (a), изотермаси (b)

5(a)-расмда NaX цеолитига углерод оксисульфид молекулалари адсорбцияси миқдори (a , ммоль/г) бўйича дифференциал иссиқлиги (Q_b , кЖ/моль) ўзгариши графиги берилган. Дастлабки олтингугурт оксид углерод молекулалари адсорбция дифференциал иссиқлиги 51,95 кЖ/молни, ютилган адсорбат миқдори 0,01 ммоль/гни ташкил қилади. Кейинги углерод оксисульфид молекулалари адсорбцияланишида ютилган миқдор 0,11 ммоль/г ва иссиқлик 45,94 кЖ/моль бўлади. Биринчи босқич, 0,32 ммоль/гда 49,39 кЖ/моль иссиқлик билан боради. Адсорбция миқдори 0,74 ммоль/гда

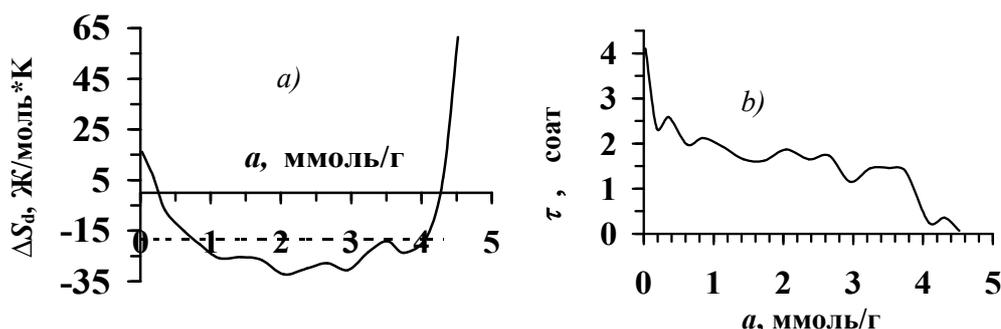
биринчи поғонали босқични ташкил қилади. Бунда адсорбция дифференциал иссиқликлари кам ўзгаришларда боради, яъни 45,97 кЖ/моль/дан 46,39 кЖ/молгача ўсиши кузатилади. Иккинчи поғонали босқич боришида 0,84 ммоль/г углерод оксисульфид молекулалари сорбцияланади ва бу элементар ячейка ҳисобида 1,1 сорбат молекуласини ташкил қилади. Бу босқичда адсорбция иссиқлиги 46,39 кЖ/молдан 43,83 кЖ/молгача пасайиш билан боради. Учинчи поғонали босқичда адсорбция миқдорлари 1,58 ммоль/г дан 2,51 ммоль/г оралиғида боради ва дифференциал иссиқлик 43,83 кЖ/молдан 41,63 кЖ/молга тенг бўлади. Кейинги тўртинчи поғонада адсорбция 2,51 ммоль/гдан 3,38 ммоль/г оралиқларида боради. Адсорбция иссиқлиги орасидаги фарқ 1,47 кЖ/молга тенг бўлади. Бунда дифференциал иссиқлик 41,63 кЖ/молдан 37,00 кЖ/молга тенг бўлади. Охириги бешинчи поғонада 3,38 ммоль/гдан 4,42 ммоль/г оралиқларида боради. Адсорбция иссиқлиги 37,0 кЖ/молдан 24,41 кЖ/молга пасаяди. Охириги босқичда иссиқлик бироз кўтарилди ва 303 К да углерод оксисульфид конденсациясининг иссиқлигига қараб кескин тушиб кетади.

NaX цеолитда жами 4,42 ммоль/г углерод оксисульфид молекулалари адсорбцияланади. Шулардан S_{II} бўшлиқда 4,31 ммоль/г, S_{III} бўшлиқда эса 0,11 ммоль/г жойлашади.

5(b)- NaX цеолитига углерод оксисульфид адсорбция изотермаси келтирилган. NaX цеолитига углерод оксисульфид молекуласининг адсорбция изотермаси икки ҳадли микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида тавсифланди.

$$a=4,1\exp[(A/13,37)^3]+1,89\exp[(A/8,18)^5]$$

6(a)-расмда NaX цеолитида углерод оксисульфид адсорбцияси дифференциал энтропияси келтирилган. Адсорбция дифференциал энтропияси дастлаб 16,12 Ж/моль*К дан бошланади.



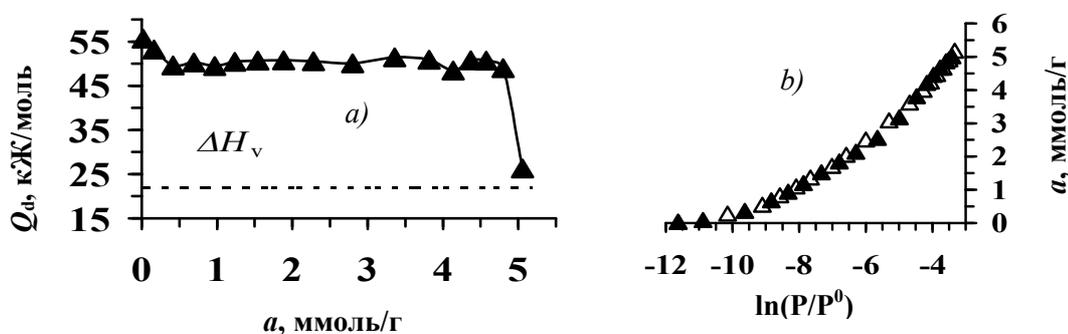
6-расм. 303 К ҳароратда NaX цеолитига углерод оксисульфид адсорбция энтропияси (a), мувозанат вақти (b)

Энтропия қийматининг стандарт ҳолат ($S_d=0$ кЖ/моль*К) дан юқори бўлиши, дастлабки ютилган молекулаларнинг S_{III} бўшлиқда адсорбцияланаётганлиги билан изоҳланади. Адсорбция 0,25 ммоль/гдан 4,25 ммоль/г оралиқларда энтропия қиймати стандарт ҳолат энтропиясидан кичик бўлиши аниқланди. Адсорбция молли энтропия графиги ва қийматларидан маълумки, углерод оксисульфид молекулаларининг жами адсорбция

микдорининг 88,5% ҳаракати чекланган ва ўртача интеграл дифференциал энтропия $-18,47 \text{ Ж/моль} \cdot \text{К}$ бўлади.

6(b)-расмда NaX цеолитига углерод оксисульфид молекуласи адсорбцияси иссиқлик мувозанат вақти (термокинетикаси) келтирилган. NaX цеолитига углерод оксисульфид молекуласи адсорбцияси мувозанат вақти дастлаб 4,2 соат давом этади ва адсорбция микдори 0,03 ммоль/гни ташкил қилади. Кейинги молекула углерод оксисульфид молекуалари адсорбцияланишига мувозанат қарор топишига 2,33 соат сарфланади. 4 ммоль/г дан кейин адсорбция мувозанат вақти кескин тушиб кетади ва жараён охирида 7 дақиқани ташкил қилади.

Диссертациянинг **“LiX цеолитига водород сульфид, метилмеркаптан ва углерод оксисульфид адсорбцияси қонуниятлари”** деб номланган тўртинчи бобида LiX цеолитига водород сульфид, метилмеркаптан ва углерод оксисульфид молекулаларининг адсорбция изотермаси, дифференциал иссиқлиги, адсорбция дифференциал энтропияси ҳамда адсорбция мувозанат вақтлари ҳақида маълумотлар батафсил берилган.



7-расм. 303 К ҳароратда LiX цеолитига водород сульфид адсорбция дифференциал иссиқлиги (a), изотермаси (б)

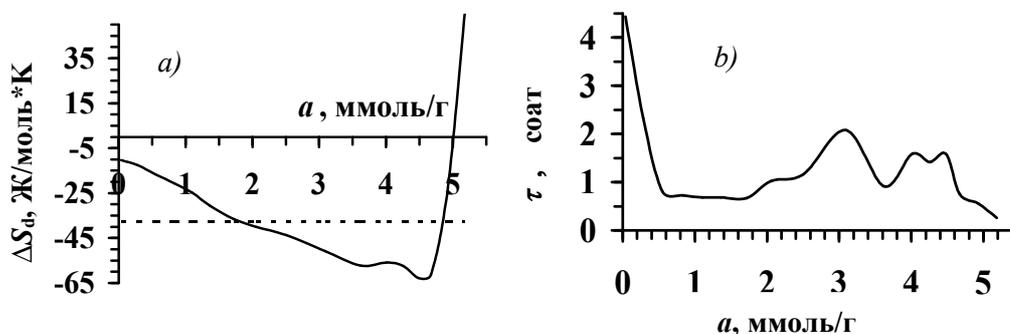
7(a)-расмда LiX цеолитига водород сульфид молекулалари адсорбцияси микдори (a) бўйича дифференциал иссиқлиги (Q_d) ўзгариши графиги берилган. Водород сульфид адсорбцияси иссиқлик конденсация (ΔH_v) узук чизиқлар билан кўрсатилган. Водород сульфид адсорбцияси нисбатан доимий дифференциал иссиқлиги 0,25 ммоль/гдан 3,67 ммоль/г оралиғида бориб, адсорбатнинг иссиқлик конденсацияси қийматидан $\sim 2,31$ баровар юқори қийматларда боради. Водород сульфид молекулаларининг адсорбция дифференциал иссиқлигининг ҳар бир ўзгариши ўзига хос сорбцион хусусиятларга эга бўлади.

Дифференциал иссиқлик 55,63 кЖ/молдан бошланиб 49,38 кЖ/молга пасаяда, бу ерда адсорбция 0.02-0.25 ммоль/г оралиғи бўлади. Бу босқичда водород сульфид молекулалари кичик бўлганлиги сабабли LiX цеолитининг 12 халқали кириш ойналарига яқин қисмида, яъни S_1 бўшлиғида адсорбцияланади. Адсорбция иссиқлиги 49,38 кЖ/молдан 52,33 кЖ/молгача кўтарилди ва бунда адсорбция микдори 0,25 ммоль/гдан 0,75 ммоль/г ораликларида боради. Кейинги 0,5 ммоль/г водород сульфид молекулалари адсорбцияланишида доимий иссиқлик ≈ 52 кЖ/молни ташкил қилади. Водород сульфиднинг конденсация иссиқлиги 22 кЖ/молга тенг бўлади. LiX

цеолитининг битта супербўшлиғида жами 5,06 ммоль/г водород сульфид молекуласи адсорбцияланади.

7(b)-LiX цеолитига водород сульфид адсорбция изотермаси келтирилган. LiX цеолитига водород сульфид молекуласининг адсорбция изотермаси икки ҳадли микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида тавсифланди.

$$a = 3.165 \exp[-(A/19.99)^4] + 2.515 \exp[-(A/11.34)^5]$$

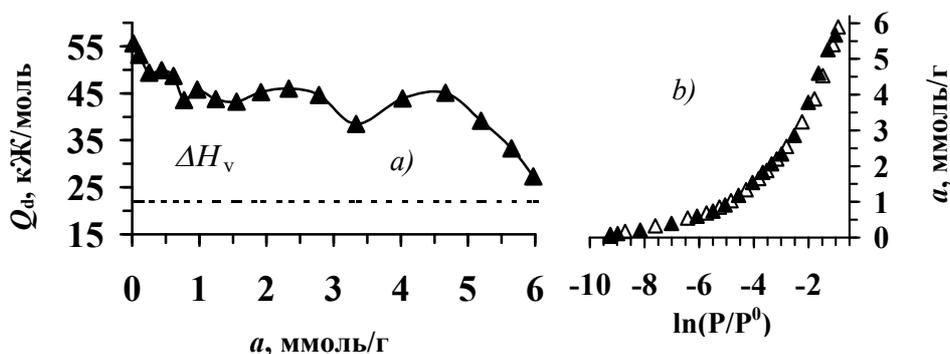


8-расм. 303 К ҳароратда LiX цеолитига водород сульфид адсорбция энтропияси (a), мувозанат вақти (b)

8(a)-расмда LiX цеолитида водород сульфид адсорбцияси дифференциал энтропияси келтирилган. Адсорбция дифференциал энтропияси дастлаб -9,5 Ж/моль*К дан бошланади ва бунда адсорбция $a=0,04$ ммоль/г (Li^+ катионига сўрилади) $\text{H}_2\text{S}/\text{Li}^+$ ни ташкил этади. Ундан кейин эса адсорбция энтропиясида бироз максимум ўсиш кузатилиб, -3,7 Ж/моль*К гача кўтарилади. 0,17 ммоль/гдан кейинги водород сульфид молекулалари адсорбцияланишида энтропия кўрсаткичлари кескин пасайиш билан боради. Адсорбция миқдори 3,54 ммоль/гга етганда эса энтропия -59,04 Ж/моль*К га тенглашиб, минимал қийматга етади. 3,54 ммоль/гдан кейинги адсорбат молекулалари адсорбцияси энтропия қийматида ўсиш кузатилади. Цеолитнинг супербўшлиғида 0,5 ммоль/гдан 3,85 ммоль/ггача бўлган адсорбция ораликларида адсорбат молекулалари S_{II} бўшлиқда адсорбцияланади. Бунда ўртача интеграл энтропия -37,47 Ж/моль*К ни ташкил этади.

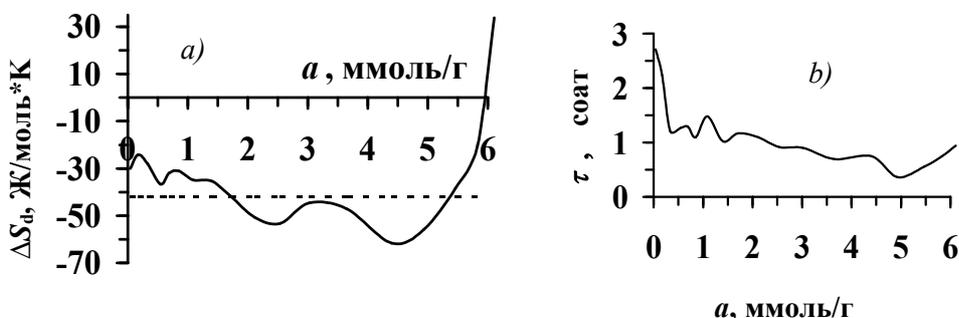
8(b)-расмда LiX цеолитига водород сульфид адсорбцияси иссиқлик мувозанат вақти келтирилган. Ушбу цеолитда мувозанат вақти чизиклари дастлаб юқоридан кескин пасайиб, 0,2 ммоль/гдан кейин эса тўлқинсимон кўринишда боради. LiX цеолитига водород сульфид адсорбцияси мувозанат вақти дастлаб 4,98 соатни ташкил қилиб, 0,2 ммоль/г га етганда 0,8 соатни ташкил қилади. Кейинги водород сульфид молекулалари адсорбцияланишида мувозанат вақти 2 соатдан кам бўлиши кузатилади. Жараён охирида мувозанат вақти 10 дақиқагача камаяди.

9(a)-расмда LiX цеолитига метилмеркаптан молекулалари адсорбцияси миқдори (a , моль/г) бўйича дифференциал иссиқлиги (Q_d , кЖ/моль) ўзгариши графиги берилган.



9-расм. 303 К ҳароратда LiX цеолитига метилмеркаптан адсорбция дифференциал иссиқлиги (a), изотермаси (b)

Бошланғич тўйинишларда метилмеркаптан молекулалари адсорбция миқдори 0,02 ммоль/гни ташкил қилади, дифференциал иссиқлик эса 55,63 кЖ/молни ташкил қилади. Адсорбция 0,25 ммоль/г га етганда дифференциал иссиқлик 49,38 кЖ/молга тенг бўлади. 0,5 ммоль/г метилмеркаптан молекулалари сорбцияланиши учун 5,8 кЖ/моль энергия сарфланади.



10-расм. 303 К ҳароратда LiX цеолитига метилмеркаптан адсорбция энтропияси (a), мувозанат вақти (b)

Бу энергия сарфланишида дифференциал иссиқлик 49,38 кЖ/молдан 43,25 кЖ/молгача камаяди. Булар 0,77 ммоль/гдан 4,37 ммоль/г оралигида бориб, адсорбатнинг иссиқлик конденсацияси қийматидан ~2,0 баровар юқори бўлади. Учта $\text{CH}_4\text{S}/\text{Li}^+$ ва битта $\text{CH}_4\text{S}/\text{H}^+$ комплекслари жойлашуви тетраэдр шаклида бўлиб, бундай кластерлар супербўшлиқларнинг деярли барча бўш жойларини тўлдиради. LiX цеолитининг битта супербўшлиғида жами 5,65 ммоль/г метилмеркаптан молекуласи адсорбцияланади.

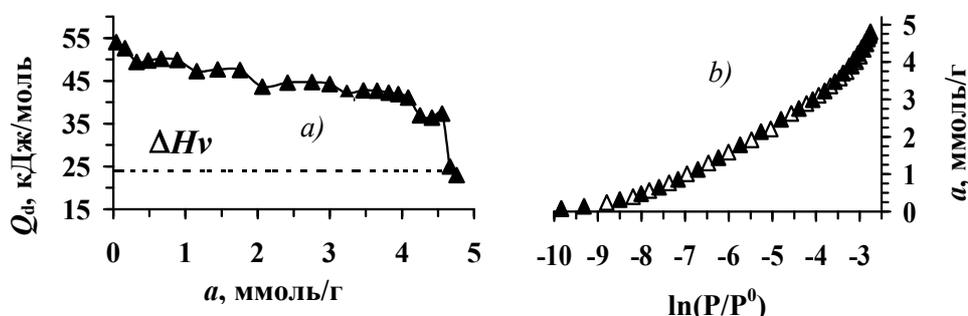
9(b)-LiX цеолитига метилмеркаптан адсорбция изотермаси келтирилган. NaX цеолитига метилмеркаптан молекуласининг адсорбция изотермаси уч ҳадли микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида тавсифланди.

$$a = 1.22 \exp[-(A/15.98)^3] + 1.33 \exp[-(A/11.27)^5] + 3.57 \exp[-(A/4.05)^3]$$

10(a)-расмда LiX цеолитида метилмеркаптан адсорбцияси дифференциал энтропияси келтирилган. Жараён бошланишида энтропия қиймати -30,9 Ж/моль*Кни ташкил қилади. 0,54 ммоль/гда энтропия қиймати -36,72 Ж/моль*Кни кўрсатади ва бунда адсорбция $a=0,54 \text{ CH}_4\text{S}/\text{Li}^+$ ни ташкил этади. Ундан кейин эса адсорбция энтропиясида бироз максимум ўсиш

кузатилиб, кейинги молекула метилмеркаптан бироз тўлқинсимон кўринишда минимум максимум чизиклар ҳосил қилади. Адсорбция 2,20 ммоль/г ва 50,72 ммоль/г оралиқларида ўртача интеграл энтропия қийматидан пастда боради. Ўртача интеграл энтропия $-41,92 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ ни ташкил этади.

10(b)-расмда LiX цеолитига метилмеркаптан адсорбцияси иссиқлик мувозанат вақти келтирилган. Ушбу цеолитда мувозанат вақти чизиклари дастлаб юқоридан кескин пастлашиши 0,15 ммоль/гдан кейин эса тўлқинсимон кўринишда боради. LiX цеолитига метилмеркаптан адсорбцияси мувозанат вақти дастлаб 2.8 соатни ташкил қилади. Адсорбция миқдори 0,12 ммоль/га етганда эса адсорбция иссиқлик мувозанат вақти 1,25 соатни ташкил қилади. Кейинги метилмеркаптан молекулалари адсорбциясида кичик минимум ва максимум қийматларни ҳосил қилади ва иссиқлик мувозанатга келишига 30 дақиқа вақт сарфланади. Жараён охирида мувозанат вақти 2 дақиқагача камаяди.



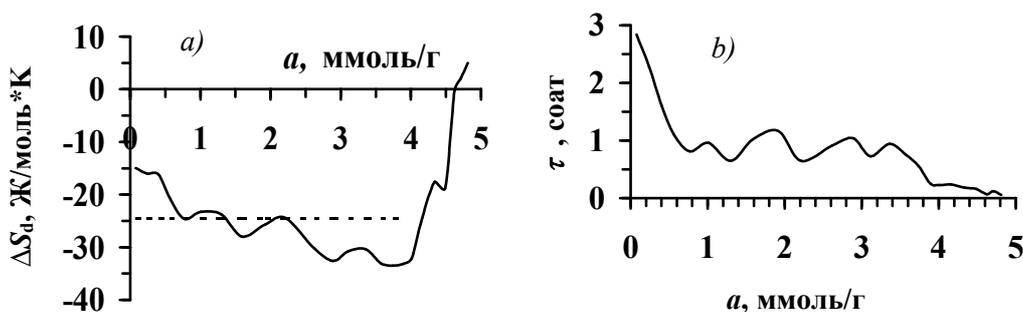
11-расм. 303 К ҳароратда LiX цеолитига углерод оксисульфид адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (a), изотермаси (б)

11(a)-расмда LiX цеолитига углерод оксисульфид молекулалари адсорбцияси миқдори (a , ммоль/г) бўйича дифференциал иссиқлиги (Q_d , кЖ/моль) ўзгариши графиги берилган. Дастлабки углерод оксисульфид молекулалари адсорбция дифференциал иссиқлиги 54,03 кЖ/молни, ютилган адсорбат миқдори 0,04 ммоль/гни ташкил қилади. Кейинги углерод оксисульфид молекулалари адсорбцияланишида ютилган миқдор 0,16 ммоль/г ва иссиқлик 52,60 кЖ/моль бўлиб, 0,32 ммоль/гда 49,38 кЖ/моль иссиқлик билан боради. 0,32 ммоль/гда биринчи поғонали босқични ташкил қилади. Иккинчи поғонали босқич боришида 0,83 ммоль/г углерод оксисульфид молекулалари сорбцияланади ва бу элементар ячейка ҳисобида 1 сорбат молекуласини ташкил қилади. Бу босқичда адсорбция иссиқлиги 49,38 кЖ/молдан 47,27 кЖ/молгача пасайиш билан боради. Учинчи поғонали босқичда адсорбция миқдорлари 1,15 ммоль/г дан 2,07 ммоль/г оралиғида боради ва дифференциал иссиқлик 47,27 кЖ/молдан 43,65 кЖ/молга тенг бўлади. 0,92 ммоль/г углерод оксисульфид молекулалари сорбцияланиши учун 3,62 кЖ/моль энергия фарқи билан боради. Кейинги тўртинчи поғонада адсорбция 2,07 ммоль/гдан 3,24 ммоль/г оралиқларида боради. Охириги поғонада 3,24 ммоль/гдан 4,25 ммоль/г оралиқларида боради. Адсорбция иссиқлиги 42,18 кЖ/мольдан 36,90 кЖ/мольга пасаяди. LiX цеолитда жами

4,76 ммоль/г углерод оксисульфид молекулалари адсорбцияланади. Шулардан S_{II} позицияда 4,67 ммоль/г ва S_{III} позицияда 0,09 ммоль/г жойлашади.

11(b)-LiX цеолитига углерод оксисульфид адсорбция изотермаси келтирилган. LiX цеолитига углерод оксисульфид молекуласининг адсорбция изотермаси икки ҳадли микровоакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси тенгламаси ёрдамида тавсифланди.

$$a = 3.87 \exp[-(A/15.76)^3] + 4.62 \exp[-(A/6.32)^3]$$



12-расм. 303 К ҳароратда LiX цеолитига углерод оксисульфид адсорбция энтропияси (a), мувозанат вақти (b)

12(a)-расмда LiX цеолитида углерод оксисульфид адсорбцияси дифференциал энтропияси келтирилган. Адсорбция дифференциал энтропияси дастлаб -14.99 Ж/моль*Кдан бошланади. Аста секинлик билан -16,20 Ж/моль*Кдан -24.53 Ж/моль*К гача пасайиши кузатилади. -24,53 Ж/моль*К дан -33,49 Ж/моль*К гача бўлган ораликда адсорбция энтропияси тўлқинсимон кўринишда пасайиб боради. Бу ерда адсорбция микдори 4,01 ммоль/гни ташкил қилади. 4,01 ммоль/г дан ўтгандан кейин адсорбция дифференциал энтропиясининг кескинлик билан кўтарилиш ҳолатлари кузатилади. Ўртача интеграл энтропия -24,53 Ж/моль*К ни ташкил қилади.

12(b)-расмда LiX цеолитига углерод оксисульфид молекуласи адсорбцияси иссиқлик мувозанат вақти келтирилган. LiX цеолитига углерод оксисульфид молекуласи адсорбцияси мувозанат вақти дастлаб 3 соатни ташкил этади. Бу ҳолатни мувозанат вақтида ҳам кузатиш мумкин. Адсорбция 4 ммоль/ггача бўлганда 20 дақиқадан 3 соат орасида боради. Бунда адсорбция цеолит супербўшлиғида боришидан далолат беради. 4 ммоль/г дан кейин адсорбция мувозанат вақти кескин тушиб кетади.

ХУЛОСА

Диссертацияси ишини бажаришда олинган асосий илмий натижалари қуйидагилар ҳисобланади:

1. 13 X типидпги цеолитларда водород сульфид, метилмеркаптан ва углерод оксисульфид молекулалари адсорбцияланиш жараёнида турли хил ион-молекуляр комплекслар ҳосил бўлишида S_I ва S_{III} позициялардаги натрий ва литий катионлари α -супербўшлиққа миграцияланиши исботланди.

2. 13 X типидаги цеолитларда водород сульфид, метилмеркаптан ва углерод оксисульфид молекулалари адсорбция дифференциал иссиқлиги поғонали кўринишда пасайиб боради. Дастлабки олтингугуртли бирикма молекулаларининг адсорбцияланишида дифференциал иссиқлиги юқори бўлиши аниқланди.

3. 13 X типидаги Na^+ ва Li^+ катионли цеолитлар бўшлиқларига мос равишда NaX га 4,63 ммоль/г, LiX га 5,06 ммоль/г водород сульфид, NaX га 5,11 ммоль/г ва LiX га 5,65 ммоль/г метилмеркаптан, шунингдек NaX га 4,42 ммоль/г ва LiX га 4,76 ммоль/гга углерод оксисульфид молекулалари адсорбцияланади. LiX цеолитига олтингугуртли бирикмаларнинг адсорбция миқдори NaX цеолитига нисбатан юқорилигини кўрсатди.

4. NaX цеолитига водород сульфид изотермаси уч босқичда боради. Биринчи ва иккинчи босқичда водород сульфид молекулалари кучли адсорбцияланиш билан боради, учинчи босқичда эса асосан адсорбат адсорбат ўртасида боради. S_{II} позициядаги катионларга 4,0 ммоль/г ва S_{III} позициядаги катионларга эса 0,63 ммоль/г H_2S адсорбланади. LiX цеолитининг бўшлиқлари водород сульфид билан тўйиниши учун, 0,28 ммоль/г H_2S S_I позициядаги катионларга, S_{II} позициядаги катионларга 4,52 ммоль/г ва S_{III} позициядаги катионларга эса 0,26 ммоль/г H_2S адсорбцияланиши аниқланди.

5. 13 X типидаги цеолитлар супербўшлиғида водород сульфид, метилмеркаптан ва углерод оксисульфид молекулалари суяқ ҳолат энтропия қийматлари каби бўлади. NaX ва LiX цеолитлари бўшлиғида адсорбцияланган олтигугуртли бирикма молекулаларининг ўртача интеграл энтропияси қийматлари мос равишда водород сульфид учун NaX -34,28 Ж/моль*К ва LiX -37,47 Ж/моль*К, метилмеркаптан учун NaX -47,11 Ж/моль*К ва LiX -41,92 Ж/моль*К, углерод оксисульфид учун эса NaX -18,47 Ж/моль*К ва LiX -24,53 Ж/моль*К ни ташкил қилди.

6. Амалга оширилган тадқиқот натижалари нефт ва нефт маҳсулотларини тозалашда, табиий газларни қуритишда, олтингугуртли бирикмалардан тозалашда ва сорбцион хусусиятга эга маҳаллий ҳомашёлардан микроғовакли адсорбентлар олишда илмий асос бўлиб хизмат қилади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
DSc.03/29.08.2023. К/Т.66.02 ПРИ НАМАНГАНСКОМ ИНЖЕНЕРНО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

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

ДЕХКАНОВА НИГОРА НАМАНЖАНОВНА

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ
МЕХАНИЗМЫ АДСОРБЦИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В
ЦЕОЛИТАХ ТИПА 13 X**

02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия

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

Наманган – 2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована под номером В2023.2.PhD/К644 Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций 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.iohx.uz) и Информационно-образовательном портале «Ziynet» по адресу (www.ziynet.uz)

Научный руководитель:

Рахматкариева Феруза Гайратовна
доктор химических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Кулдашева Шахноза Абдулазизовна
доктор химических наук, профессор
Ихтиярова Гулнора Акмаловна
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

Защита состоится «_____» 2023 г. в _____ часов на заседании Научного совета DSc.03/29.08.2023.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

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Наманганского инженерно-технологического института за №460, с которой можно ознакомиться в информационно-ресурсном центре (160115, г.Наманган, ул. Косонсой, 7.). Тел.: (+99869) 228-76-75; факс: (+99869) 228-76-71.

О.К.Эргашев

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 мировом производстве нефти и газа, а также фармацевтических и других промышленных отраслях соединения серы различного строения, оказывающие негативное воздействие на окружающую среду, приводят к снижению качества получаемого продукта. Очистка природного газа и нефти от метилмеркаптана, серооксиглерода и сероводородных газов (в основном содержащихся в природном газе и нефтепродуктах), является одним из важнейших задач. Синтетические цеолиты с высокими сорбционными свойствами используются при очистке от микрочастиц примесей серы. С каждым годом возрастает потребность к микропористым адсорбентам с высоким сорбционным объемом, длительно сохраняющих свои свойства при адсорбционной очистке. Определить способы получения цеолитов, которые можно использовать длительное время, сохраняя при этом высокие сорбционные свойства, а также на основе полученных результатов добиться научно-практических инноваций имеет большое значение.

На сегодняшний день в мировом уровне ведутся научные исследования по разработке микропористых синтетических адсорбентов и механизмов их сорбционного процесса, а также технологии их получения. В связи с этим особое внимание уделяется на определение состава имеющихся синтетических микропористых цеолитов; определение эксплуатационных свойств цеолитов; определить влияние соединений, проявляющих кислотные свойства, на структуру цеолита; изучение полных термодинамических свойств и термокинетических закономерностей адсорбированных серосодержащих газов; разработке технологии долговременной сохранении сорбционных свойств синтетических цеолитов.

Бурное развитие химической промышленности в нашей республике ведет к расширению новых производств конкурентоспособной продукции. В частности, получены научные и практические результаты по синтезу микропористых адсорбентов и всестороннему изучению их адсорбционных свойств. В третьем направлении Стратегии развития Нового Узбекистана, направленной на дальнейшее развитие Республики Узбекистан, намечены задачи «Внедрение рыночных механизмов в сфере газоснабжения с гарантиями социальной защиты путем ускорения трансформационных процессов в нефте-газовой сфере»². В этом направлении, в частности, синтез микропористых адсорбентов с высокой сорбционной способностью и их применение в нефте-газовой промышленности на сегодняшний день имеет большое значение.

Данное диссертационное исследование в определённой степени служит осуществлению задач, предусмотренных в указах Президента Республики Узбекистан ПП-4805 от 21 августа 2020 года «О мерах по повышению

¹[Указу](#) Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 “О стратегии развития нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы”

качества непрерывного образования и эффективности науки в области химии и биологии», УП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышение ее инвестиционной привлекательности», а также в постановлении Президента «О стратегии развития Нового Узбекистана намеренных на 2022-2026 годы», направленных на дальнейшее развитие Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года и других нормативных правовых документов, связанных с этой деятельностью, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в Республики Узбекистан. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением VII этапа развития науки и технологии республики «Химические технологии и нанотехнологии».

Уровень изученности проблемы. В мировых исследованиях в основном освещены строение цеолитов и расположение в них катионов, но информация о механизме процессов адсорбции серосодержащих соединений, а также молекулярных термодинамических свойств адсорбции встречается редко.

Исследования зарубежных ученых показывают, что М.М. Дубинин одним из первых определил изотермы адсорбции молекул воды на цеолитах СаА калориметрическим методом. Энн Джулбе и Мартин Дробек исследовали обмен катионов в цеолитах и их структуру, Тао Чжу, Син Чжан адсорбцию летучих органических соединений, итальянские ученые Г. Мартра, С. Колучча и др. адсорбцию аммиака и бензола на цеолитах NaX и NaY с использованием метода ИК-спектра, Анетт Кондор, Андраш Даллос, Хуимин Чжэн, Лян Чжао и др. изучали изотермы адсорбции моно- и диароматических соединений на фожазитах с помощью газо-жидкостной хроматографии.

Учёные Узбекистана А.А.Агзамходжаев, С.С. Хамраев, С.З. Моминов, И.Д.Эшметов, Д.С.Салиханова, Ш.А.Кулдашева изучали процессы адсорбции Ангренского угля и глинистых минералов, Х.И.Акбаров, А.Ю. Яркулов адсорбцию различных молекул на гибридные нанокомпозиты полимер-кремнезем в вакуумной магбеновой установке. В нашей стране под руководством доктора химических наук, профессором Г.Ю. Рахматкариевым была создана научная школа по изучению механизма и термодинамических функций адсорбционных процессов различных адсорбатов. Представителями данной школы Ф.Г. Рахматкариевой, О.К.Эргашевым, Х.Н.Бахроновым, Э.Б.Абдурахмоновым, Д.Д.Джумаевой, Ю.Ю.Якубовым, Ф.А.Долиевым Т.Д.Абдулхаевым, М.Х.Кохаровым и др. учёными было проведено 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.

Параллельно ведутся научные работы в направлении синтеза синтетических цеолитов, исследования их кинетических и термодинамических параметров, определения их физико-химических и технологических параметров, обоснования механизмов получения синтезированных микропористых адсорбентов, по разработки простых, энерго-сберегающих технологий регенерации.

Взаимосвязь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, в котором выполнена диссертация. Диссертационное исследование проведено в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии Академии наук в реализации фундаментальных проектов и бюджетных программ под номером № ФА-Ф-7-010 «Энергетика, структура и локализация внещелочных ионно-молекулярных кластеров в наноструктурированных цеолитах типа фожазит» (2017-2020 гг.) и «С целью замены импортных адсорбентов содержащие оксиды алюминия и кремния, развивать разработки теоретических основ адсорбции, изучение энергетики сорбции паров воды, метилового и этилового спиртов и других соединений в микропорах на поверхностях адсорбента каолиновой основе» и «Для замены ряда импортных адсорбентов и с целью развития разработки теоретических основ адсорбции провести исследования на основе энергетики сорбции сульфидов и друг их соединений на поверхности цеолитов и угольных адсорбентов» (2022 г.)

Цель исследования: определение полных термодинамических характеристик адсорбции молекул сероводорода, сероокись углерода и метилмеркаптана в цеолитах типа 13X имеющие катионы Na^+ и Li^+ .

Задачи исследования:

Определение дифференциальной теплоты, изотермы, энтропии и термокинетики адсорбции молекул сероводорода, сероокись углерода и метилмеркаптана на цеолитах типа 13X имеющие катионы Na^+ и Li^+ ;

Изучение изотермы адсорбции молекул сероводорода, сероокись углерода и метилмеркаптана на цеолитах типа 13X и их описание с помощью уравнений, связанных с теорией объемного заполнения микропор;

Исследование структуры цеолитов NaX и LiX с использованием молекул сероводорода, сероокись углерода и метилмеркаптана в качестве молекулярных моделей;

Определение состояния ионно-молекулярных комплексов, образующихся при абсорбции молекул сероводорода, сероокись углерода и метилмеркаптана в матрицу цеолитов 13X имеющие катионы Na^+ и Li^+ , а также изучение механизмов адсорбции;

Определение эксплуатационного срока цеолитов 13X имеющие катионы Na^+ и Li^+ , а также исследование адсорбционных способностей.

Объектом исследования являются цеолиты 13X имеющие катионы Na^+ и Li^+ , молекулы сероводорода, сероокись углерода и метилмеркаптана.

Предметом исследования являются закономерности адсорбции молекул сероводорода, сероокись углерода, метилмеркаптана и образование ионно-молекулярных комплексов в суперполостях цеолитов типа 13 X имеющие катионы Na^+ и Li^+ , а также молекулярные механизмы адсорбции.

Методы исследования. В диссертации использованы физические и коллоидно-химические, аналитические, адсорбционно-калориметрические методы исследования и анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

выявлены полные термодинамические характеристики адсорбции молекул сероводорода, метилмеркаптана и сероокись углерода на цеолитах 13X имеющие катионы Na^+ и Li^+ объемным методом в высоковакуумной микрокалориметрической установке;

дифференциальная теплота адсорбции молекул сероводорода, метилмеркаптана и сероокись углерода на цеолитах типа 13 X носит ступенчатый характер, и было доказано что в каждой ступени образовавшиеся ионно-молекулярные комплексы $(\text{H}_2\text{S})_n/\text{Me}_n^+$, $(\text{CH}_4\text{S})_n/\text{Me}_n^+$ и $(\text{COS})_n/\text{Me}_n^+$ соответствует стехиометрическим размерам;

энтропия адсорбции молекул H_2S , CH_4S и COS в цеолитах 13 X значительно ниже энтропии стандартного состояния, что указывает на образование ионно-молекулярных комплексов $(\text{H}_2\text{S})_n/\text{Me}^{n+}$, $(\text{CH}_4\text{S})_n/\text{Me}^{n+}$ и $(\text{COS})_n/\text{Me}^{n+}$ молекул адсорбата с катионами Na^+ и Li^+ . Установлено также, что молекулы H_2S , CH_4S и COS локализованы в матрице цеолитов 13 X;

определена устойчивость структуры исследуемых цеолитов NaX и LiX к молекулам газообразных соединений серы, проявляющих кислотные свойства;

обоснованы изотермы адсорбции молекул сероводорода, метилмеркаптана и сероокись углерода в цеолитах 13X имеющие катионы Na^+ и Li^+ на основе математических уравнений теории объемного заполнения микропор.

Практические результаты исследования заключаются в следующем: на основе полученных теоретических и экспериментальных результатов диссертации разработана методика термодинамического исследования адсорбции молекул сероводорода, сероокись углерода и метилмеркаптана на цеолитах 13 X имеющие катионы Na^+ и Li^+ ;

Обоснована возможность извлечения микрочастиц серосодержащих соединений из нефтепродуктов методом адсорбции на ООО «ФНПЗ»

Достоверность полученных 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 развитии теоретических знаний о физико-химической адсорбции, а также в качестве основы для полного определения термодинамических функций адсорбции

соединений серы в синтетических цеолитах типа-13 X на основе результатов физико-химических параметров, полученных с помощью специального высоковакуумного адсорбционного устройства с высокой точностью.

Практическая значимость результатов исследований заключается в изучении полных адсорбционных механизмов поглощения молекул газообразных соединений серы различных размеров в цеолитах типа X от начального давления до насыщения (одного атмосферного давления), а изучение ионно-молекулярных комплексов, образуемых молекулы с катионами в активных центрах, служит для получения и применения новых типов микропористых адсорбентов. Кроме того, полученные результаты как справочный материал, а также предназначен для поступления в магистратуру высших учебных заведений по курсам специализации физики, коллоидной и медицинской химии.

Внедрение результатов исследования. На основании научных результатов определение адсорбционных свойств аналогов цеолитов NaX и LiX:

Очистка нефтепродуктов от молекул сероводорода, метилмеркаптана и этилмеркаптана с использованием аналогов цеолита типа 13X включена в «Перечень перспективных разработок для внедрения в 2024-2025 годах» ООО «Ферганский НПЗ» (№ 02-03-01/54 от 24 марта 2023 г. свидетельства ООО "Ферганский нефтеперерабатывающий завод"). В результате удалось очистить нефтепродукты от молекул сероводорода до 99%, метилмеркаптана и этилмеркаптана до 98,5%.

Внедрены аналоги цеолита типа 13 X для очистки сточных вод нефтепереработки от нефтепродуктов, он включен в «Перечень перспективных разработок для внедрения в 2024-2025 годах» «Ферганский НПЗ» (ООО «Фергана НПЗ» от 24 марта, 2023 № 03.02.2023/54). В результате удалось очистить сточные воды нефтепереработки до 93,3%.

Апробация (Утверждение) результатов исследования. Результаты исследования обсуждались на 2-х международных и 4-х республиканских научных конференциях.

Публикация результатов исследований. По теме диссертации опубликовано всего 15 научных работ, из них в научных изданиях опубликовано 5 статей, в том числе 3 в журналах Республики и 2 в журналах СНГ, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 115 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

В части введения указываются актуальность и необходимость научно-исследовательской работы, цели и задачи, уровень исследования, методы исследования, объект и предмет, соответствие направлению развития науки и

техники Республики Узбекистан, научная новизна исследования, раскрыта теоретическая и практическая значимость результатов, внедрение результатов исследования в практику, приводится перечень, даются сведения об объеме и структуре опубликованных работ и диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Физико-химические свойства синтетических цеолитов типа 13X и специфика их активных центров (обзор литературы)»** представлены общие представления о синтетических цеолитах типа 13X, их адсорбционных и термодинамических свойствах адсорбции соединений серы в цеолитах, ионно-молекулярных механизмах, представлены сведения об исследованиях зарубежных и отечественных ученых.

Во второй главе диссертации **«Объекты и методы исследования»** приведены подробные сведения о работе универсальных адсорбционно-микрокалориметрических приборов и формулах, использованных при теоретических расчетах полученных результатов, а также способах получения аналогов цеолитов типа 13X.

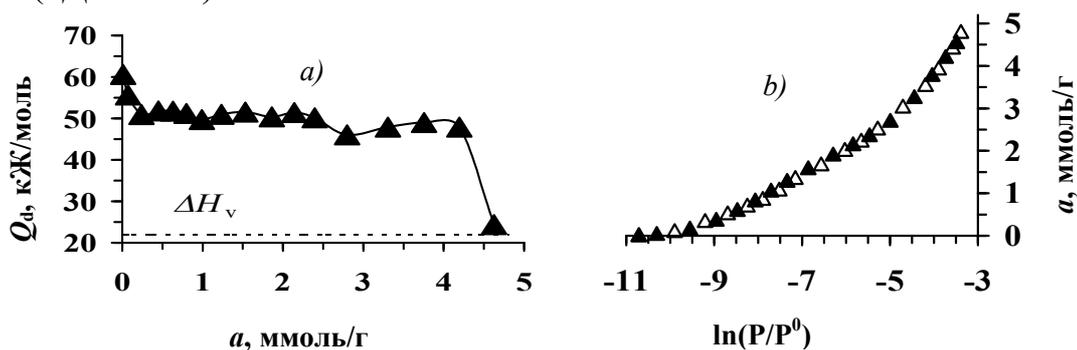
В третьей главе диссертации на тему **«Условия адсорбции сероводорода, метилмеркаптана и сероокись углерода в цеолите NaX»** приведены в калориметрическом анализе научные сведения об изотермы адсорбции, дифференциальной теплоты, дифференциальной энтропии адсорбции и время равновесия адсорбции молекул сероводорода, метилмеркаптана и сероокись углерода в цеолите NaX.

На рис. 1(а) представлен график изменения дифференциальной теплоты (Q_d , кДж/моль) в зависимости от количества адсорбированных молекул сероводорода (a , моль/г) на цеолите NaX. Теплота конденсации адсорбции сероводорода (ΔH_v) обозначена штриховыми линиями. При начальном насыщении количество адсорбции составляет 0,01 ммоль/г, а дифференциальные теплоты – 60,01 кДж/моль. При этом протоны в позициях S_I и S_{III} мигрируют в суперполость. Из-за миграции протонов теплота адсорбции повышается. При адсорбции 0,23 ммоль/г молекул сероводорода теплота адсорбции равна 50,91 кДж/моль. Относительно постоянные дифференциальные теплоты адсорбции молекул сероводорода колеблются от 0,24 ммоль/г до 2,4 ммоль/г, что в $\sim 2,35$ раза превышает величину тепловой конденсации адсорбата. Дифференциальная теплота незначительно повышается с 49,73 кДж/моль до 50,37 кДж/моль, где адсорбируется 0,87 ммоль/г сероводород. В одной суперполости цеолита NaX адсорбируется всего 4,63 ммоль/г молекулы сероводорода.

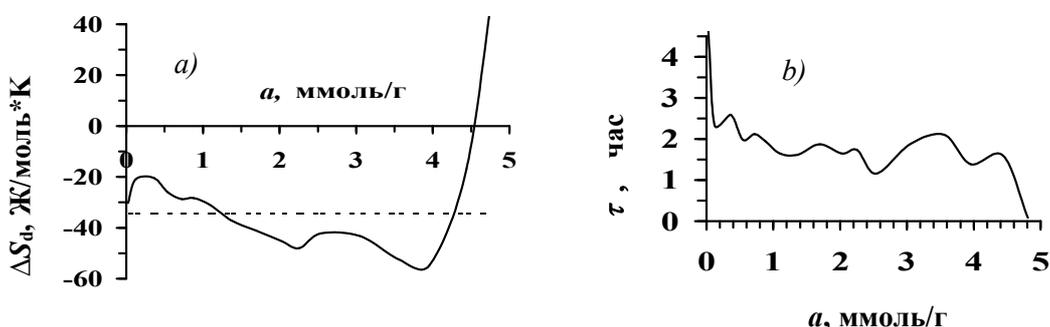
На рис. 1(б) показана изотерма адсорбции молекул сероводорода на цеолите NaX. Изотерма адсорбции сероводорода в молекулярном сите NaX удовлетворительно описывается двумерным уравнением теории объемного заполнения микропор.

$$a = 2.67\exp[-(A/19,76)^5] + 3.43\exp[-(A/10.10)^4],$$

где: a -скорость адсорбции в реакции, $A=RT\ln(P^0/P)$ -работа потенциальной энергии (кДж/моль).



1-рисунок. (а) Дифференциальная теплота адсорбции сероводорода на цеолите NaX при температуре 303 К, (b) изотерма адсорбции

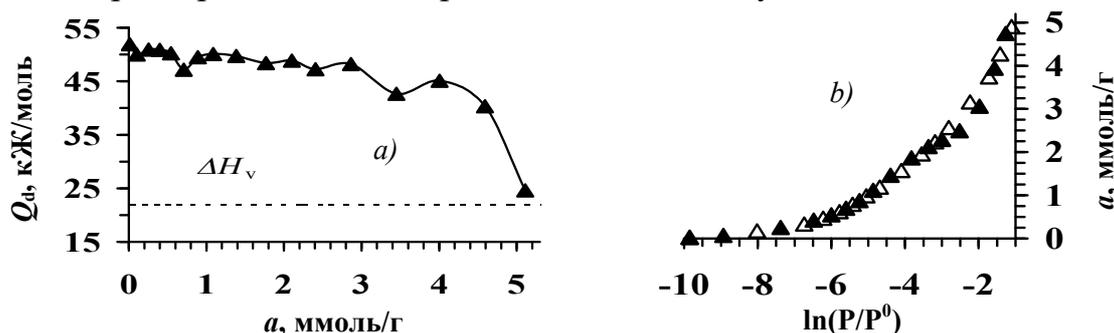


2-рисунок. (а) Дифференциальная энтропия адсорбции сероводорода в цеолите NaX при температуре 303 К, (b) время равновесия

На рис. 2(а) представлена дифференциальная энтропия адсорбции сероводорода в цеолите NaX. В начале процесса значение энтропии равно $-30,27$ Дж/моль*К. Затем наблюдается незначительное максимальное увеличение в энтропии адсорбции до $-20,42$ Дж/моль*К. Последующая адсорбция молекул адсорбата приводит к постепенному уменьшению значений энтропии в пределах $3,95$ ммоль/г на графике дифференциальной энтропии. Максимальное снижение составляет $-53,87$ Дж/моль*К. При этом молекулы сероводорода находятся в сильно локализованном состоянии. Молекулы сероводорода адсорбируются в позиции SII в диапазоне адсорбции от $0,36$ ммоль/г до $4,05$ ммоль/г в суперполостях цеолита. При этом средняя интегральная энтропия составляет $-36,66$ Дж/моль*К. Количество адсорбции молекул сероводорода после значения $4,5$ ммоль/г постепенно переходят в адсорбированное состояние

На рис. 2(б) показано время теплового равновесия (термокинетика) адсорбции сероводорода в цеолите NaX. В этом цеолите линии времени теплового равновесия вначале резко падают сверху вниз, а после $0,3$ ммоль/г становятся волнообразными. Время равновесия адсорбции сероводорода на цеолите NaX первоначально составляет $4,79$ часа. Когда количество адсорбции достигает $0,12$ ммоль/га, время теплового равновесия адсорбции составляет $2,33$ часа. Последующие молекулы сероводорода при адсорбции образуют небольшие минимальные и максимальные значения, а для

достижения термического равновесия требуется 1,2 часа. По окончании процесса время равновесия сокращается до 10 минут.



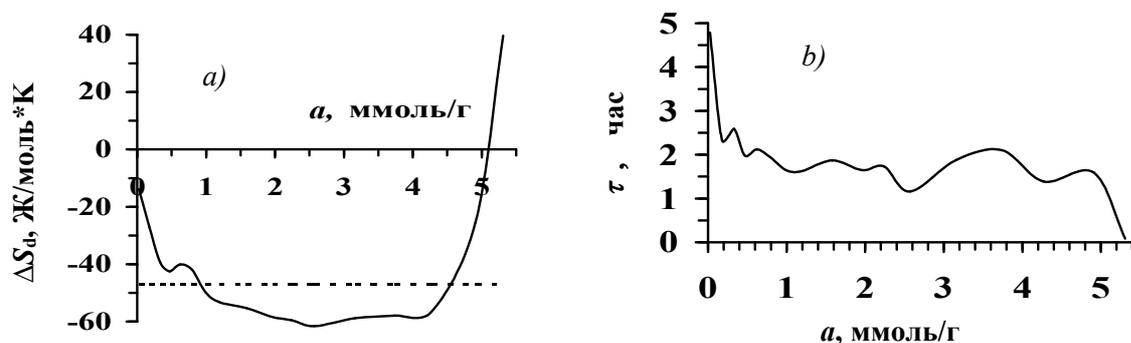
3-рисунок. (а) Дифференциальная теплота адсорбции метилмеркаптана на цеолите NaX при температуре 303 К, (б) изотерма адсорбции

На рис. 3(а) приведён график изменение дифференциальной теплоты (Q_d , кДж/моль) в зависимости от количества (a , моль/г) адсорбции молекул метилмеркаптана в цеолите NaX. Штриховыми линиями указана тепловая конденсация метилмеркаптана (ΔH_v). При начальном насыщении адсорбции молекул метилмеркаптана величина адсорбции составляет 0,01 ммоль/г, а дифференциальная теплота 51,95 кДж/моль. Когда адсорбция достигает 0,1 ммоль/г, то дифференциальная теплота будет равна 50 кДж/моль. После 0,1 ммоль теплота адсорбции метилмеркаптана становится относительно постоянной. Они варьируются от 0,1 ммоль до 2,87 ммоль/г и примерно в 2,22 раза превышает значение теплоты конденсации адсорбата. График дифференциальной теплоты адсорбции метилмеркаптана понижается в волнистой форме после 2,87 ммоль/г, каждое волнистое изменение происходящие на тепловом графике указывает на то, что процесс протекает на особых сорбционных центрах.

Небольшое снижение теплоты адсорбции наблюдается когда адсорбция достигает 0,78 ммоль/г. В этом случае дифференциальная теплота равна 47,17 кДж/моль. Незначительное увеличение дифференциальной теплоты наблюдается при последующей адсорбции молекул метилмеркаптана. На следующем этапе, то есть после 2,87 ммоль/г теплота молекулы метилмеркаптана будет равняться 42,69 кДж/моль и величина адсорбции достигнет 3,45 ммоль/г. В конце процесса теплота адсорбции будет равна 24,62 кДж/моль. Постоянство донной теплоты продолжается до 4,63 ммоль/г. Далее наблюдается резкое снижение теплоты сорбции молекул метилмеркаптана, то есть стремление в сторону тепловой конденсации. В данном случае тепловая конденсация метилмеркаптана равна 23 кДж/моль. Всего в одной суперполости цеолита NaX адсорбируется 5,11 ммоль/г молекул метилмеркаптана.

На рис. 3(б) показана изотерма адсорбции молекул сероводорода в цеолите NaX с использованием трёхмерного уравнения теории объёмного заполнения микропор.

$$a = 1.224 \exp[-(A/15.98)^3] + 1.339 \exp[-(A/11.49)^5] + 3.569 \exp[-(A/4.05)^3].$$

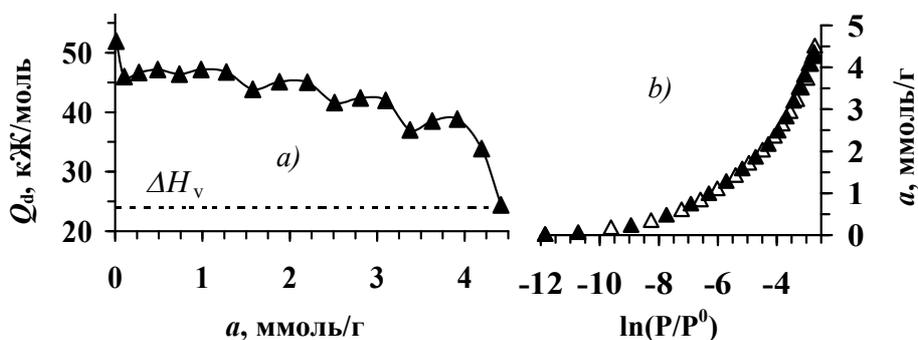


4-рисунок. (а) Дифференциальная энтропия адсорбции метилмеркаптана на цеолите NaX при температуре 303 К, время равновесия (b)

На рис. 4(а) представлена дифференциальная энтропия адсорбции метилмеркаптана в цеолите NaX. В начале процесса значение энтропии составляет -13,78 Дж/моль·К. Значение энтропии в 0,47 ммоль/г показывает -42,53 Дж/моль·К в данном случае адсорбция образует $a=0,03 \text{ CH}_4\text{S}/\text{Na}^+$. После этого наблюдается незначительное максимальное увеличение энтропии адсорбции, а следующая молекула метилмеркаптана образует минимальную и максимальную линии со слегка волнистым видом. Адсорбция происходит ниже среднего значения интегральной энтропии между 1 ммоль/г и 4,27 ммоль/г. Средняя интегральная энтропия составляет -47,11 Дж/моль·К. Адсорбированные молекулы метилмеркаптана после адсорбции в количестве 4,5 ммоль/г постепенно переходят в подвижное состояние.

На рисунке-4(b) показано время теплового равновесия адсорбции метилмеркаптана в цеолите NaX. Когда количество адсорбции достигает 0,12 ммоль/г, время термического равновесия адсорбции составляет 2,33 часа. Из-за взаимодействия метилмеркаптана с катионами в полостях цеолита не имеет длительного времени равновесия. В конце процесса время равновесия сокращается до 2 минут.

На рис. 5(а) представлен график изменения дифференциальной теплоты (Q_d , кДж/моль) адсорбции молекул сероокись углерода на цеолите NaX (a , ммоль/г). Дифференциальная теплота адсорбции исходных молекул сероокись углерода составляют 51,95 кДж/моль, а количество поглощенного адсорбата 0,01 ммоль/г. При адсорбции последующих молекул сероокись углерода поглощенное количество составляет 0,11 ммоль/г, а теплота - 45,94 кДж/моль. Дифференциальная теплота адсорбции протекает в пяти стадиях. Первая стадия протекает с теплотой 49,39 кДж/моль при 0,32 ммоль/г. Величина адсорбции в 0,74 ммоль/г образует первую ступенчатую стадию. При этом дифференциальная теплота адсорбции изменяется незначительно, то есть, наблюдается рост с 45,97 кДж/моль до 46,39 кДж/моль. При протекании второго ступенчатого этапа сорбируется 0,84 ммоль/г молекул сероокись углерода, что составляет 1,1 молекулы сорбата на элементарную ячейку. На этой стадии теплота адсорбции снижается с 46,39 кДж/моль до 43,83 кДж/моль.



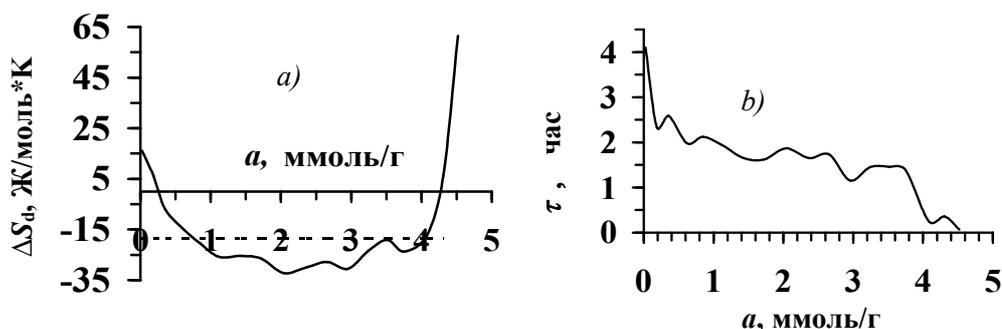
5-рисунок. Дифференциальная теплота адсорбции серокси углерода на цеолите NaX при температуре 303 К (а), изотерма адсорбции (б)

На третьем этапе количество адсорбции молекул адсорбента находятся в диапазоне от 1,58 ммоль/г до 2,51 ммоль/г, а дифференциальная теплота составляет от 43,83 кДж/моль до 41,63 кДж/моль. На следующем четвертом ступенчатом этапе адсорбция находится в промежутке от 2,51 ммоль/г до 3,38 ммоль/г. Разница между теплотой адсорбции равна 1,47 кДж/моль. В данном случае дифференциальная теплота составляет от 41,63 кДж/моль до 37,00 кДж/моль. На последнем пятом этапе она колеблется в диапазоне от 3,38 ммоль/г до 4,42 ммоль/г и теплота адсорбции снижается с 37,0 кДж/моль до 24,41 кДж/моль. На последней стадии теплота несколько повышается и при 303 К резко падает в зависимости от теплоты конденсации сероокси углерода. Всего в цеолите NaX адсорбируются 4,42 ммоль/г молекул сероокись углерода. Из них в позиции SII адсорбируются 4,31 ммоль/г, а в позиции SIII – 0,11 ммоль/г.

На рис. 5(б) –изображён график изотермы адсорбции сероокись углерода в цеолите NaX. Изотерму адсорбции молекулы сероокись углерода в цеолите NaX описывали с использованием двухмерного уравнения теории объемного насыщения микропор.

$$a=4,1\exp[(A/13,37)^3]+1,89\exp[(A/8,18)^5]$$

На рис.6(а)-Представлена дифференциальная энтропия адсорбции сероокись углерода в цеолите NaX. Дифференциальная энтропия адсорбции первоначально начинается с 16,12 Дж/моль*К. Значение энтропии выше стандартного состояния ($S_d=0$ кДж/моль*К) объясняется тем, что первоначально поглощенные молекулы адсорбируются в позиции SIII. Установлено, что значение энтропии адсорбции меньше энтропии стандартного состояния в диапазоне от 0,25 ммоль/г до 4,25 ммоль/г. Из графика и значений молярной энтропии адсорбции известно, что 88,5 % от общего адсорбционного количества молекул сероокись углерода ограничено в движении, поэтому средняя интегральная дифференциальная энтропия составляет -18,47 Дж/моль*К.

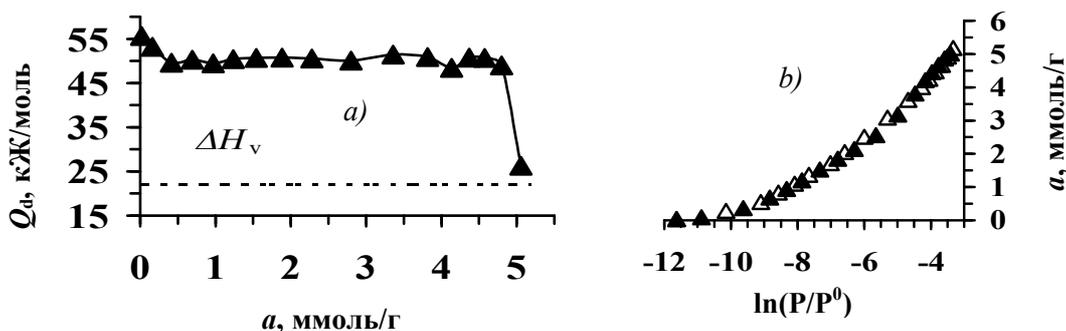


6-рисунок. Дифференциальная энтропия адсорбции серокси углерода на цеолите NaX при температуре 303 К (a), время равновесия (b)

На рис. 6(b) показано время термического равновесия (термокинетика) адсорбции молекулы сероокись углерода в цеолите NaX. Равновесное время адсорбции молекулы сероокись углерода в цеолите NaX первоначально составляет 4,2 часа, а величина адсорбции составляет 0,03 ммоль/г. Для адсорбционного равновесия следующих молекул сероокись углерода требуется 2,33 часа. Адсорбция занимает от 25 минут до 2,3 часов при концентрации до 4 ммоль. Это указывает на то, что адсорбция происходит в суперполостях цеолита. После 4 ммоль/г время адсорбционного равновесия резко падает и в конце процесса составляет 7 мин.

В четвертой главе диссертации, озаглавленной «Характеристики адсорбции сероводорода, метилмеркаптана и сероокись углерода в цеолите LiX», приведены подробные сведения об изотерме адсорбции, дифференциальной теплоте, дифференциальной энтропии адсорбции и времени равновесия адсорбции молекул сероводорода, метилмеркаптана и сероокись углерода в цеолите LiX.

На рисунке 7(a)- показан график изменения дифференциальной теплоты (Q_d) цеолита LiX в зависимости от количества (a) адсорбции молекул сероводорода. Штриховыми линиями обозначена теплота конденсации адсорбции сероводорода (ΔH_v). Относительная постоянная дифференциальная теплота адсорбции сероводорода протекает в интервале от 0,25 ммоль/г до 3,67 ммоль/г и эта величина в $\sim 2,31$ раза выше величины теплоты конденсации адсорбата. Каждое изменение дифференциальной теплоты адсорбции молекул сероводорода имеет свои специфические сорбционные свойства. Дифференциальная теплота начиная от 55,63 кДж/моль, снижается до 49,38 кДж/моль, где адсорбция составляет интервал между 0,02-0,25 ммоль/г. На этом этапе из-за того, что молекулы сероводорода имеют малый объём, они адсорбируются в части цеолита LiX, близкой к 12-кольцевым входным окнам, то есть в полости SI. Это объясняется взаимодействием сероводорода с атомами кислорода, которые связывают алюминий и кремний, образующие α -супер полость, вызывая высокий уровень дифференциальной теплоты адсорбции. Сероводород взаимодействует с катионом Li^+ в полости SI, которая расположена между шестью кольцами, образующими цеолитные структуры, состоящие из атомов кислорода, связывающие алюминий и кремний.

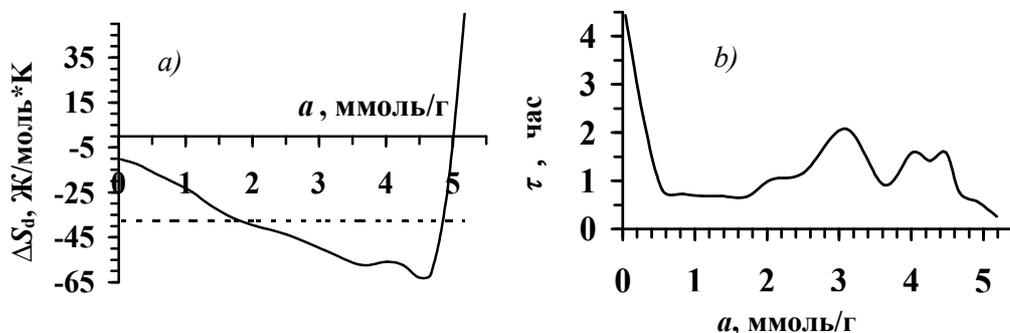


7-рисунок. Дифференциальная теплота адсорбции сероводорода на цеолите LiX при температуре 303 К (а), изотерма адсорбции (б)

Теплота адсорбции увеличивается с 49,38 кДж/моль до 52,33 кДж/моль, а величина адсорбции протекает в промежутке от 0,25 ммоль/г до 0,75 ммоль/г. При адсорбции следующих 0,5 ммоль/г молекул сероводорода постоянная теплота составляет ≈ 52 кДж/моль. Тепловая конденсация сероводорода составляет 22 кДж/моль. Всего в одной суперполости цеолита LiX адсорбировано 5,06 ммоль/г молекул сероводорода.

На рис.7(б)-показан график изотермы адсорбции сероводорода в цеолите LiX при температуре 303 К. Изотерма адсорбции сероводорода на молекулярном сите LiX удовлетворительно описывается двухмерным уравнением теории объемного заполнения микропор:

$$a = 3.165 \exp[-(A/19.99)^4] + 2.515 \exp[-(A/11.34)^5]$$

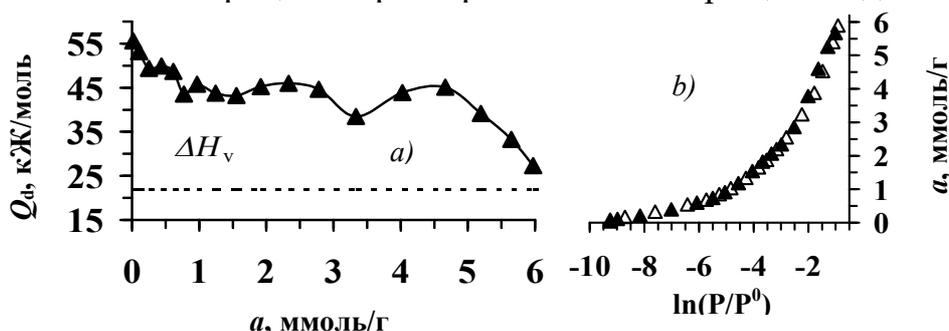


8-рисунок. Дифференциальная энтропия адсорбции сероводорода в цеолите LiX при температуре 303 К (а), время равновесия (б)

На рис. 8(а) представлена дифференциальная энтропия адсорбции сероводорода в цеолите LiX. Дифференциальная энтропия адсорбции первоначально начинается от -9,5 Дж/моль*К и при этом адсорбция составляет $a = 0,04 \text{ H}_2\text{S}/\text{Li}^+$. А затем наблюдается незначительное максимальное увеличение энтропии адсорбции до -3,7 Дж/моль*К. Адсорбция молекул сероводорода после 0,17 ммоль/г сопровождается резким снижением энтропии. Когда количество адсорбции достигает 3,54 ммоль/г, энтропия достигает минимального значения -59,04 Дж/моль*К. Увеличение энтропии наблюдается при адсорбции молекул адсорбата после 3,54 ммоль/г. В суперполости цеолита молекулы адсорбата адсорбируются в позиции SII в

интервале адсорбции от 0,5 ммоль/г до 3,85 ммоль/г. Средняя интегральная энтропия составляет -39,74 Дж/моль*К.

На рис. 8(b) показано время теплового равновесия адсорбции сероводорода в цеолите LiX. В этом цеолите линии временного равновесия вначале резко падают сверху вниз, а после 0,2 ммоль/г становятся волнообразными. Время равновесия адсорбции сероводорода в цеолите LiX первоначально составляет 4,98 часа, а при достижении 0,2 ммоль/г-0,8 часа. Время последующей адсорбции молекул сероводорода составляет менее 2 часов. По окончании процесса время равновесия сокращается до 10 минут.

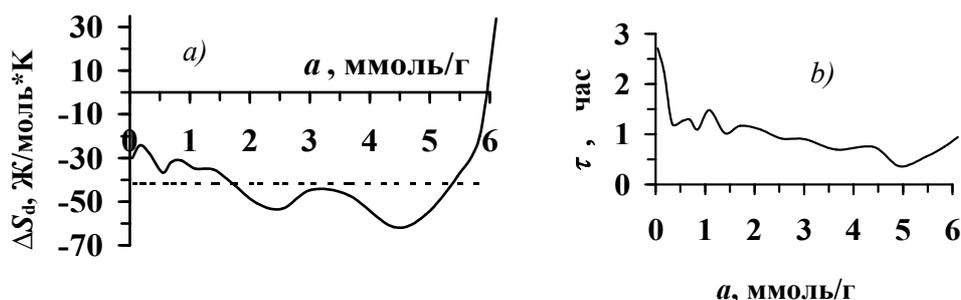


9-рисунок. Дифференциальная теплота адсорбции метилмеркаптана в цеолите LiX при температуре 303 К (а), изотерма адсорбции (б)

На рис.9(а)-представлен график изменения дифференциальной теплоты (Q_d , кДж/моль) в зависимости от количества (a , моль/г) адсорбции молекул метилмеркаптана в цеолите LiX. При начальных насыщениях количество адсорбции молекул метилмеркаптана составляет 0,02 ммоль/г, а дифференциальная теплота составляет 55,63 кДж/моль. Когда адсорбция достигает 0,25 ммоль/г, дифференциальная теплота равняется 49,38 кДж/моль. Для сорбции 0,5 ммоль/г молекул метилмеркаптана расходуется 5,8 кДж/моль энергии. При таком расходе энергии дифференциальная теплота уменьшается с 49,38 кДж/моль до 43,25 кДж/моль. Данный процесс протекает в диапазоне от 0,77 ммоль до 4,37 ммоль/г и будет в ~2,0 раза выше, чем значение тепловой конденсации адсорбата. Расположение трех комплексов $\text{CH}_4\text{S}/\text{Li}^+$ и одного $\text{CH}_4\text{S}/\text{H}^+$ имеет форму тетраэдра, и такие кластеры заполняют почти все свободные пространства суперполостей. Всего в одной суперполости цеолита LiX адсорбируется 5,65 ммоль/г молекул метилмеркаптана.

На рисунке 9(б)-представлена изотерма адсорбции метилмеркаптана в цеолите LiX. Изотерму адсорбции молекул метилмеркаптана в цеолите LiX описывали с использованием трёхмерного уравнения теории объемного заполнения микропор.

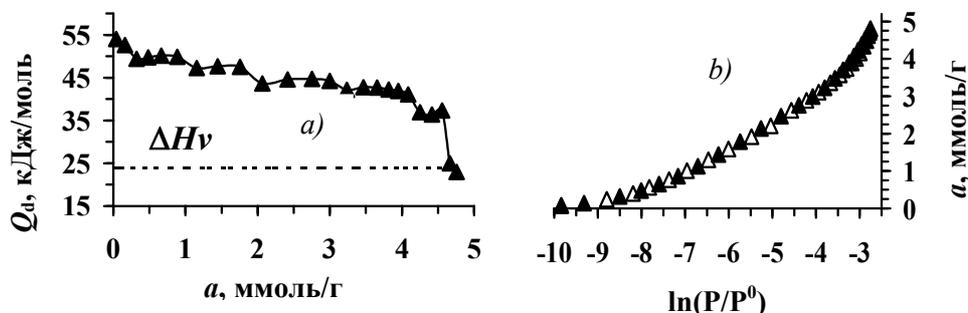
$$a = 1.22 \exp[-(A/15.98)^3] + 1.33 \exp[-(A/11.27)^5] + 3.57 \exp[-(A/4.05)^3],$$



10-рисунок. Дифференциальная энтропия адсорбции метилмеркаптана в цеолите LiX при температуре 303 К (а), время равновесия (б)

На рис. 10(б) показано время термического равновесия адсорбции метилмеркаптана на цеолите LiX. В этом цеолите линии равновесного времени первоначально идут с резким уменьшением сверху вниз, а после 0,15 ммоль/г становятся волнистыми. Время равновесия адсорбции метилмеркаптана в цеолите LiX первоначально составляет 2,8 часа. Когда количество адсорбции достигает 0,12 ммоль/га, время теплового равновесия адсорбции составляет 1,25 часа. Последующие молекулы метилмеркаптана при адсорбции образуют небольшие минимальные и максимальные значения, а также для образования теплового равновесия требуется 30 минут. По окончании процесса время равновесия сокращается до 2 минут.

На рис. 11(а) представлен график изменения дифференциальной теплоты (Q_d , кДж/моль) от количества (a , ммоль/г) адсорбции молекул сероокись углерода в цеолите LiX. Дифференциальная теплота адсорбции исходных молекул сероокись углерода равна- 54,03 кДж/моль, а количество поглощенного адсорбата 0,04 ммоль/г. В процессе адсорбции количество далее поглощенных молекул адсорбата составляет 0,16 ммоль/г и дифференциальная теплота 52,60 кДж/моль, а поглощение 0,32 ммоль/г молекул сероокись углерода протекает при теплоте 49,38 кДж/моль. При адсорбции 0,32 ммоль/г составляет первую стадию. На втором этапе сорбируется 0,83 ммоль/г молекул сероокись углерода, что составляет 1 молекулу сорбата на элементарную ячейку. На этой стадии теплота адсорбции снижается от 49,38 кДж/моль до 47,27 кДж/моль.



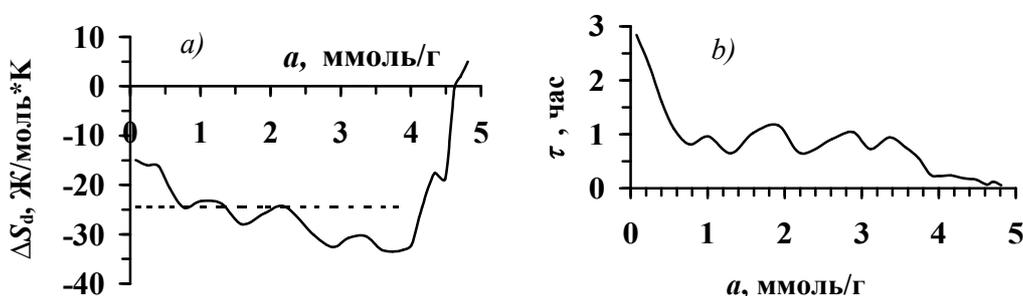
11-рисунок. Дифференциальная теплота адсорбции серокси углерода на цеолите LiX при температуре 303 К (а), изотерма адсорбции (б)

На третьей стадии величины адсорбции колеблются от 1,15 ммоль/г до 2,07 ммоль/г, а дифференциальная теплота составляет от 47,27 кДж/моль до

43,65 кДж/моль. Для поглощения 0,92 ммоль/г молекул сероокись углерода адсорбция протекает с энергетической разницей 3,62 кДж/моль. На четвертом этапе адсорбция протекает в диапазоне от 2,07 ммоль/г до 3,24 ммоль/г. На последней стадии она колеблется от 3,24 ммоль/г до 4,25 ммоль/г, а теплота адсорбции снижается с 42,18 кДж/моль до 36,90 кДж/моль. Всего на цеолит LiX адсорбировано 4,76 ммоль/г молекул сероокись углерода. Из них в позицию S_{II} поглощается 4,67 ммоль/г, а в позицию S_{III}—0,09 ммоль/г.

На рисунке 11(b) Представлена изотерма адсорбции сероокись углерода в цеолите LiX. Изотерму адсорбции молекул сероокись углерода на цеолите LiX описывали с использованием двухмерного уравнения теории объемного насыщения микропор.

$$a = 3.87 \exp[-(A/15.76)^3] + 4.62 \exp[-(A/6.32)^3]$$



12-рисунок. Дифференциальная энтропия адсорбции серокси углерода на цеолите LiX при температуре 303 К (a), время равновесия (b)

На рис. 12(a) представлена дифференциальная энтропия адсорбции сероокись углерода в цеолите LiX. Дифференциальная энтропия адсорбции первоначально начинается с -14,99 Дж/моль*К. Наблюдается медленное увеличение энтропии от -16,20 Дж/моль*К до -24,53 Дж/моль*К. После увеличения до -24,53 Дж/моль*К энтропия адсорбции снова медленно возрастает. Наблюдается увеличение от -24,53 Дж/моль*К до -27,98 Дж/моль*К. Энтропия адсорбции постепенно увеличивается до -33,49 Дж/моль*К, образуя волнистую форму. Здесь величина адсорбции составляет 4,01 ммоль/г. После адсорбции 4,01 ммоль/г наблюдаются резкое увеличение дифференциальной энтропии адсорбции.

На рис. 12(b) показано время термического равновесия адсорбции молекулы сероокись углерода в цеолите LiX. Равновесное время адсорбции молекулы сероокись углерода в цеолите LiX первоначально составляет 3 часа. Это состояние можно наблюдать и при равновесии. Адсорбция занимает от 20 минут до 3 часов при концентрации до 4 ммоль. Это указывает на то, что адсорбция происходит в сверхполости цеолита. После 4 ммоль/г время установления адсорбционного равновесия резко сокращается.

ВЫВОД

Основными научными результатами диссертационной работы, являются:

1. В процессе адсорбции молекул сероводорода, метилмеркаптана и сероокись углерода в цеолитах типа 13X было доказано, что катионы натрия и лития в позициях S_I и S_{III} мигрируются в α -суперполость с образованием различных ионно-молекулярных комплексов.

2. Дифференциальная теплота адсорбции молекул сероводорода, метилмеркаптана и сероокись углерода в цеолитах 13 X ступенчато уменьшается. Установлено, что исходные молекулы соединений серы при адсорбции обладают более высокой дифференциальной теплотой.

3. В поры цеолитов 13X имеющие катионы Na^+ и Li^+ соответственно адсорбировано в NaX- 4,63 ммоль/г, а на LiX-5,06 ммоль/г сероводорода, на цеолит NaX-5,11 ммоль/г и на LiX -5,65 ммоль/г метилмеркаптана, а также на NaX-4,42 ммоль/г и на LiX-4,76 ммоль/г молекул сероокись углерода. Данные результаты показывают, что количество адсорбированных соединений серы в цеолите LiX больше, чем в цеолите NaX.

4. Изотерма сероводорода к цеолиту NaX протекает в трёх стадиях. На первой и второй стадиях адсорбция идёт сильным поглощением молекул сероводорода, а на третьей стадии в основном протекает между адсорбатами. На катионах в позиции S_{II} адсорбируется 4,0 ммоль/г H_2S , а на катионах в позиции S_{III} – 0,63 ммоль/г. По результатам исследований установлено, что для насыщения полостей цеолита LiX сероводородом адсорбируется на катионы в позиции S_I 0,25 ммоль/г H_2S , на катионы в позиции S_{II} 4,52 ммоль/г и 0,27 ммоль/г H_2S на катионы в позиции S_{III} .

5. В суперполостях цеолитов типа 13 X молекулы сероводорода, метилмеркаптана и сероокись углерода имеют одинаковые значения энтропии жидкого состояния. Средние значения интегральной энтропии молекул соединений серы, адсорбированных в пространстве цеолитов NaX и LiX, соответственно составляют: для сероводорода -34,28 Дж/моль*К и -37,47 Дж/моль*К, для метилмеркаптана -47,11 Дж/моль*К и -41,92 Дж/моль*К, а для сероокись углерода -18,47 Дж/моль*К и -24,53 Дж/моль*К.

6. Результаты проведенных исследований служат научной основой для очистки нефти и нефтепродуктов, осушки природных газов, очистки от серосодержащих соединений, для получения микропористых адсорбентов из местного сырья, обладающих сорбционными свойствами.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE
DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02 NAMANGAN ENGINEERING AND
TECHNOLOGY INSTITUTE**

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

DEXKANOVA NIGORA NAMANJANOVNA

**THERMODYNAMIC PROPERTIES AND ION-MOLECULAR
MECHANISMS OF ADSORPTION OF SULFUR – CONTAINING
COMPOUNDS ON TYPE 13 X ZEOLITES**

02.00.11 – Colloidal and Membrane Chemistry

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

Namangan-2023

The topic of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation is registered under number B2023.2.PhD/K644 of the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan.

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 and on the website of «ZiyoNet» Information and educational portal www.ziynet.uz

Research consultant:

Raxmatkariyeva Feruza
Doctor of Chemical Sciences,
senior researcher

Official Opponents:

Kuldasheva Shaxnoza
Doctor of Chemical Sciences, prof.
Ixtiyarova Gulnora
Doctor of Chemical Sciences, prof.

Leading organization:

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek

Defense will take place on «_____» _____, 2023 y. at _____ o'clock at the meeting of scientific council DSc.03/29.08.2023.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: nei_info@edu.uz.

Dissertation can be reviewed at the Information-resource Centre at the Institute Namangan engineering and technology institute (registration number №460). (Address: 7, Kosonsoy Street, 160115, Namangan, tel.: (99869) 228-76-75, Fax: (99869) 228-76-71)

O.K. Ergashev

Chairman of aScientific council on awarding, of scientific degree doctor of chemical sciences, prof.

D.Sh. Sherkuziyev

Scientific secretary of Scientific council on award of scientific degree, doctor of technical sciences, prof

A.S. Boymirzayev

Chairman of scientific seminar at scientific council on awarding of scientific degree, doctor of chemical sciences, prof.

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

Purpose of the study: determination of the complete thermodynamic characteristics of the adsorption of molecules of hydrogen sulfide, carbon sulphide and methyl mercaptan in zeolites of type 13X having Na^+ and Li^+ cations.

Subject of research are the patterns of adsorption of molecules of hydrogen sulfide, carbon sulphide, methyl mercaptan and the formation of ionic-molecular complexes in supercavities of type 13 X zeolites having Na^+ and Li^+ cations, as well as molecular mechanisms of adsorption.

Scientific novelty of the research is as follows:

complete thermodynamic characteristics of the adsorption of molecules of hydrogen sulfide, methyl mercaptan and carbon sulfide on 13X zeolites containing Na^+ and Li^+ cations were revealed by the volumetric method in a high-vacuum microcalorimetric installation;

The differential heat of adsorption of molecules of hydrogen sulfide, methyl mercaptan and carbon sulphide on zeolites of the 13 X type is of a stepwise nature, and it has been proven that in each step the formed ion-molecular complexes $(\text{H}_2\text{S})_n/\text{Me}^{n+}$, $(\text{CH}_4\text{S})_n/\text{Me}^{n+}$ and $(\text{COS})_n/\text{Me}^{n+}$ corresponds to stoichiometric dimensions;

The entropy of adsorption of H_2S , CH_4S and COS molecules in 13X zeolites is significantly lower than the entropy of the standard state, which indicates the formation of ion-molecular complexes $(\text{H}_2\text{S})_n/\text{Me}^{n+}$, $(\text{CH}_4\text{S})_n/\text{Me}^{n+}$ and $(\text{COS})_n/\text{Me}^{n+}$ of adsorbate molecules with cations Na^+ and Li^+ . It was also established that H_2S , CH_4S and COS molecules are localized in the zeolite matrix 13X;

the stability of the structure of the studied NaX and LiX zeolites to molecules of gaseous sulfur compounds exhibiting acidic properties was determined;

adsorption isotherms of molecules of hydrogen sulfide, methyl mercaptan and carbon sulfide in 13X zeolites containing Na^+ and Li^+ cations were substantiated on the basis of mathematical equations of the theory of volumetric filling of micropores.

Implementation of research results. Based on scientific results, determination of the adsorption properties of NaX and LiX zeolite analogues:

Purification of petroleum products from hydrogen sulfide using analogues of zeolite type 13X is included in the "List of promising developments for implementation in 2024-2025" "Ferghana Refinery" (No. 02-03-01/54 dated March 24, 2023 certificates of LLC Ferghana Oil Refinery). As a result, it was possible to purify petroleum products from hydrogen sulfide molecules up to 99%.

Purification of petroleum products from methylmercaptan and ethylmercaptan molecules using zeolite 13X analogues is included in the "List of promising developments for implementation in 2024-2025" of Ferghana Refinery LLC (No. 02-03-01/54 dated March 24, 2023 certificates of Ferghana Refinery LLC). As a result, it was possible to purify petroleum products from methyl mercaptan and ethyl mercaptan molecules up to 98.5%.

Analogues of type 13 X zeolite were introduced for refining wastewater treatment from petroleum products, it is included in the "List of promising developments for implementation in 2024-2025" Ferghana Refinery (Ferghana Refinery LLC dated March 24, 2023 No. 03.02.2023/54). As a result, it was possible to purify the wastewater of oil refining up to 93.3%.

Scope and structure of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and applications. The volume of the dissertation is 115 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST of PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Дехканова Н.Н., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. Термодинамика адсорбции сероводорода в цеолите LiX. Научный журнал Ферганского государственного университета “Фар ДУ хабарлари” 2022 год №4, С-229-235 (02.00.00, № 17)

2. Дехканова Н.Н., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. Термодинамика адсорбции сероводорода в цеолите NaX. Научный вестник Наманганского государственного университета «Илмий хабарнома» 2022 год №10, С-166-175 (02.00.00 №18)

3. Дехканова Н.Н., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г., Каххоров М. Калориметрический анализ адсорбции метилмеркаптана на цеолите NaX. «Universum: химия и биология» 2022 год №11(101) С-22-28. (02.00.00 №2)

4. Дехканова Н.Н., Абдурахмонов Э.Б., NaX цеолитида метилмеркаптан адсорбцияси калориметрик тахлили. «Кўкон ДПИ» декабрь 2022 йил №4(8) 8-14 бет. (ОАК Раёсатининг 2021 йил 31 мартдаги 295/6-сон қарори)

5. E. Abdurakhmonov, I.B. Sapaev, B. Abdullaeva, F. Rakhmatkarieva, N.N. Dekhkanova. Thermodynamics of hydrogen sulfide adsorption in Zeolite LiX// E3S Web of Conferences 383, 04018 (2023) TT21C-2023 <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202338304018> (Scopus)

II бўлим (II часть; II part)

6. Дехканова Н.Н., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. Адсорбции сероводорода в цеолите типа X «Международная научно-практическая конференция посвящённая к 85 летию профессора Касымовой Ташкентская медицинская академия» 21 декабря 2021 г. С-68-69

7. Дехканова Н.Н., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. Адсорбции сероводорода в цеолите NaX «Международная научно-практическая конференция посвящённая к 85 летию профессора Касымовой Ташкентская медицинская академия» 21 декабря 2021 г. С-73-74

8. Дехканова Н.Н., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. NaX цеолитига водород сульфид адсорбция дифференциал иссиқлиги Республика илмий амалий конференция «Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари» 2022й. 19-21 май, 212-214 бет.

9. Дехканова Н.Н., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. NaX цеолитига водород сульфид адсорбция изотермаси. Республика илмий амалий конференция «Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари» 2022й. 19-21 май, 305-306 бет.

10. Дехканова Н.Н., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. LiX цеолитига водород сульфид адсорбцияси дифференциал иссиқлиги. Институт общей и неорганической химии академии наук республики Узбекистана «Инновационные технологии переработки минерального и технологического

сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов» 2022 г. 14 май, 512-513 бет.

11. Дехканова Н.Н., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. LiX цеолитига водород сульфид адсорбция энтропияси ва термокинетикаси. Институт общей и неорганической химии академии наук республики Узбекистана «Инновационные технологии переработки минерального и технологического сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов» 2022 г. 14 май, 513-515 бет.

12. Дехканова Н.Н., Абдурахмонов Э.Б., Рахматкариева Ф.Г. Изотерма адсорбции сероводорода в цеолите LiX. Институт общей и неорганической химии академии наук республики Узбекистана «Инновационные технологии переработки минерального и технологического сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов» 2022 г. 14 май, С-515-516.

13. Дехканова Н.Н., Isotherm and differential heat of carbon sulfide adsorption in type X zeolites. Международный центр научного сотрудничества «Наука и просвещение» Пенза, январь 2023 год С-22-25.

14. Дехканова Н.Н. Изотерма и дифференциальные теплоты адсорбции сероводорода в цеолите LiX «Медицинский журнал молодых ученых» Ташкентская медицинская академия. ISSN: 21-81, №6 (05), 2023 г. Том-1, С-86-90.

15. Дехканова Н.Н. Энтропия и время установления адсорбционного равновесия сероводорода в цеолите LiX «Медицинский журнал молодых ученых» Ташкентская медицинская академия. ISSN: 21-81, №6 (05), 2023 г. Том-1, С-96-100.

Автореферат «Наманган Мухандислик-технология институти Илмий-техник»
журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилди, ўзбек, рус ва инглиз
тилларидаги матнлари мослиги текширилди
(«8» сентябрь 2023 й.)

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитура
Рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи: 3,25. Адади 100. Буюртма № 5.

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