

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

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

АБДУЛХАЕВ ТОЛИБЖОН ДОЛИМЖОНОВИЧ

**ИОН АЛМАШИНИШ УСУЛИДА ОЛИНГАН АММОНИЙ ВА КУМУШ
РУСУМИДАГИ МИКРОҒОВАКЛИ ПЕНТАСИЛ ТИПИДАГИ
ЦЕОЛИТЛАРИНИНГ АДСОРБЦИОН ВА ТЕРМОДИНАМИК
ХУСУСИЯТЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Наманган–2023

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

Абдулхаев Толибжон Долимжонович

Ион алмашилиш усулида олинган аммоний ва кумуш русумидаги
микроғовакли пентасил типидаги цеолитларининг адсорбцион ва
термодинамик хусусиятлари 3

Абдулхаев Толибжон Долимжонович

Термодинамические характеристики микропористых пентасильных
цеолитов, полученные ионообменным методом в аммонийной и серебряной
формах 29

Abdulkhaev Talibjon D.

Thermodynamic characteristics of microporous pentasil zeolites obtained by ion
exchange method in ammonium and silver forms 55

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 59

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

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

АБДУЛХАЕВ ТОЛИБЖОН ДОЛИМЖОНОВИЧ

**ИОН АЛМАШИНИШ УСУЛИДА ОЛИНГАН АММОНИЙ ВА КУМУШ
РУСУМИДАГИ МИКРОҒОВАКЛИ ПЕНТАСИЛ ТИПИДАГИ
ЦЕОЛИТЛАРИНИНГ АДСОРБЦИОН ВА ТЕРМОДИНАМИК
ХУСУСИЯТЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Наманган–2023

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим фан ва инновация вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2023.3.DSc/K169 рақам билан рўйхатга олинган.

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

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

Илмий маслаҳатчи:

Қулдашева Шахноза Абдулазизовна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Боймирзаев Азамат Солиевич
кимё фанлари доктори, профессор

Акбаров Хамдам Икромович
кимё фанлари доктори, профессор

Абдукамалова Азиза Бахтияровна
кимё фанлари доктори, катта илмий ходим

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё технология институти

Диссертация химояси Наманган муҳандислик-технология институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.03/29.08.2023.К/Т.66.02 рақамли илмий кенгашнинг 2023 йил «11» декабрь соат 14⁰⁰ да ўтадиган мажлисида бўлади (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7. Тел.: (+99869) 228-76-75, факс: (+99869) 228-76-71, e-mail: niei_info@edu.uz).

Диссертация билан Наманган муҳандислик-технология институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (251-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 «28» ноябрь куни тарқатилди.
(2023 йил «28» ноябрдаги № 7 рақамли реестр баённомаси)

О.К.Эргашев

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

Д.Ш.Шерқўзиёв

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

А.С.Боймирзаев

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

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда чиқинди газлардаги зарарли моддалар миқдорини назорат қилувчи ва уни тартибга солувчи Евро-6 экологик стандартига мос келадиган сифатли ёқилғи хомашёларини олишда, юқори сорбцион хусусиятга эга синтетик цеолитларни ишлаб чиқишга бўлган талаб йилдан йилга ортиб бормоқда. Бу цеолитлар бирламчи табиий хом ашё, яъни табиий ёқилғи газларини чуқур тозалаш хусусияти билан бошқа усуллардан фарқланади. Сўнгги ўн йилликларда жуда кўп миқдорда турли хил ёқилғи турларини, жумладан кўмир, ёғоч, биогазлар, шунингдек табиий газни ёқиш атмосферада иссиқхона гази бўлган карбонат ангидрид миқдорининг ошишига олиб келмоқ. Шу сабабли юқори сорбцион хусусиятга эга ва табиий газларни тозалаш учун зарур бўлган цеолитларни синтез қилиш ва ишлаб чиқариш катта аҳамиятга эга.

Бугунги кунда бутун дунёда нефт ва нефт маҳсулотлари, табиий газлар таркибини турли қўшимчалардан тозалашда, ҳамда уларни қуритишда ишлатиладиган синтетик цеолитлар олиш бўйича кўплаб илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада юқори сорбцион хусусиятга эга цеолитлар синтези учун мос келувчи дастлабки хом ашёларни танлаш; синтетик цеолитлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш; синтез қилинган цеолитларнинг физикавий хоссаларини, физик-кимёвий, энергетик хусусиятларининг назарий ва амалий жиҳатларини ўрганиш; уларнинг фаол катализаторлик, адсорбцион хусусиятлари ва кристалл структура ғовақларини тузилиши, фаол марказлари сони ва миқдори, кучи ва табиатини аниқлаш; олинган цеолитларда турли адсорбатларни сорбцион жараёнларини адсорбцион микрокалориметрик тадқиқот усулида асосий термодинамик тавсифларини аниқлаш, ҳамда сорбцион механизмларини аниқлашга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Мамалакатимизда газ ва нефт кимёси саноатини жадал ривожлантириш, янги турдаги ишлаб чиқариш қувватларини яратиш, рақобатбардош маҳсулотларнинг турлари ва ҳажмининг кенгайишига олиб келмоқда. Бунинг натижасида табиий газларни чуқур тозалашда ва синтетик цеолитларни олиш бўйича илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришга қаратилган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида учинчи йўналишида «Нефт-газ соҳасида трансформация жараёнларини жадаллаштириш орқали табиий газ таъминотида ижтимоий ҳимоя кафолатлари белгиланган ҳолда бозор механизмларини жорий этиш»¹ вазифалари белгиланган. Бу борада, жумладан юқори самарали адсорбцион хусусиятга эга синтетик цеолитлар олиш ва уларни табиий газларни чуқур тозалашда қўллаш муҳим аҳамият касб этади.

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

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 21 августдаги ПҚ-4805 «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрельдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибadorлигини 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 ривожланиши устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи.²

Юқори адсорбцион ва катализаторли синтетик цеолитлар ассортиментларини ошириш, уларнинг адсорбцион ва катализаторлик хусусиятларини ўрганиш, яхшилаш ва такомиллаштиришга йўналтирилган изланишлар жаҳоннинг етакчи халқаро илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан, Institute for Mineralogy - Leibniz University Hannover (Германия), Ишимбай ихтисослаштирилган катализаторлар кимё заводи (Россия), International Neutron Centre ILL (Гренобль, Франция), The Institute of Chemical Technology (Испания), HFR-ILL (Гренобль, Франция), Нейтрон тадқиқотлари халқаро маркази (Россия), А.Н.Фрумкин номидаги физикавий кимё ва электрохимия институти (Россия), Кимёвий физика институти (Хитой) да олиб борилмоқда.

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

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи:

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

Жаҳонда турли типдаги цеолитларни синтез қилиш ва уларнинг таркибларини такомиллаштириш бўйича бир қатор лаборатория тажриба ишлари билан қуйидаги устувор йўналишларда илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда, жумладан, уларнинг адсорбцион ва катализаторлик хусусиятларини ва гидрофоблик даражасини ўзгартириш учун цеолитлар таркибига органик гуруҳларни киритиш; органометаллик каркас (MOF) - ноёб хусусиятларга эга янги материалларни синтез қилиш; Beta, A, X, Y, ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-34, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-39 ва RUB-13 каби органик SDA ишлатмасдан адсорбентларни олиш технологиясини яратиш; ионли суюқликлардан фойдаланиб янги SIZ-1, SIZ-2, SIZ-3, SIZ-4, SIZ-5 маркали цеолит материалларини синтез қилиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Хорижий олимлардан М.М.Дубинин томонидан сорбцион жараёнларни ўрганишнинг микрокалориметрик тадқиқот усули ҳам йўлга қўйилган. Адсорбцион жараённинг температурага инвариантлик қонунияти асосида турли температураларда олинган изотермалардан микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси орқали олинган қийматлар микрокалориметрик усулда А.Исирикян, Н.Регент ва Г.Рахматқариев томонидан олинган натижалар билан таққосланган.

J.C.Moise, J.P.Bellat, A.Methivierлар адсорбцион калориметр усулларини қўллаб A, X ва Y, Н.Н.Авгуль, А.В.Киселев, Я.В.Мирский, М.В.Сердобовлар NaA цеолитларида сув адсорбциясининг дифференциал иссиқлигини ва адсорбциянинг ўртача тўйинишигача бўлган қисмини ўрганишган. G.K.Xomeritakis, G.Tsaratsisлар гравиметр ва калориметр усулларида ZSM-5 цеолитларида ксиллолар адсорбцияларини ўрганган. Bas Delphine, Goursot Annick, Weber Jacques, Wesolowski Tomasлар ZSM-5 цеолитида карбонат адгидрид адсорбция механизмини аниқлаган. Zhenhao Wena, Daqiang Yanga, Xuan Hea, Yunsheng Lia, Xuedong Zhu ZSM-5 цеолитида бензол адсорбцияси физикавий ва кимёвий хусусиятларини аниқлашган. Wasław Makowski юқори кремнийли ZSM-5 цеолитида n-алканлар адсорбциясини хроматографик усул орқали ўрганган.

Мамлакатимизда бу борада етук олимлардан академик К.С.Ахмедов бошчилигида илмий мактаб вакилларида Э.А.Арипов, А.А.Агзамходжаев, С.С.Хамраев, С.З.Мўминов, С.А.Абдурахимов, С.Н.Аминов, У.К.Ахмедов, Х.И.Акбаров, Г.Р.Нарметова, И.Д.Эшметов, Д.С.Салиханова, Ш.А.Кулдашева, Д.Ж.Жумаева ва бошқалар турли хил кўмир, табиий минерал ҳамда синтетик сорбентлар намуналарида турли моддаларни юқори вакуумли Мак-Бен-Бакра қурилмасида адсорбция изотермалари ва энергетикаларини ўрганганлар. Г.У.Рахматқариев ва унинг раҳбарлигидаги илмий мактаб вакиллари Х.Р.Жалолов, Т.Рахматуллаева, О.К.Эргашев, Ф.Г.Рахматқариева, Ҳ.Н.Бахронов, Э.Б.Абдурахмонов, Й.Ю.Якубов ва бошқалар томонидан A, X, Y ва MFI русумидаги цеолитлар, гил минераллар, аэросил, мусковит, силикагел, рutil ва бошқа адсорбентларни юқори вакуумли адсорбцион-калориметрик қурилмаси ёрдамида сорбцион хусусиятлари, жумладан, адсорбция ва десорбция дифференциал

энтальпияси, изотермаси, иссиқлик мувозанат вақти ва энтропиясини ўрганишган.

Адабиётлар таҳлили шуни кўрсатадики, аммоний ва кумуш катионли ZSM-5 русумидаги цеолитларда ароматик, n-алканлар, спиртлар, кутбли ва кутбсиз тузилишли молекулаларнинг адсорбция жараёнлари механизми, термодинамик хусусиятлари етарли ўрганилмаган ва улар ҳақида маълумотлар деярли учрамайди. Булардан ташқари, адсорбция жараёни асосан рентген, хроматографик, спектроскопия усулларда тадқиқот ишлари олиб борилган бўлиб, микрокалориметр усулида, яъни бевосита энтальпия ўзгариши ўрганилган илмий тадқиқот ишлари ҳақида маълумотлар кам учрайди.

Диссертация тадқиқотининг бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-Ф-7-010 рақамли «Наноструктурали фожазит русумидаги цеолитлар панжараси юзасида ион-молекуляр кластерларни энергетикаси, тузилиши ва жойлашиши» ва ФА-Ф7-012 рақамли «Полифункционал таъсирли қатор металлларнинг янги аралаш лигандли координацион бирикмаларининг синтези, улар тузилишларининг ўзига хослиги, реакция қобилиятлари ва биологик хоссаларининг илмий асослари» мавзусидаги фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади NH_4^+ ва AgZSM-5 русумидаги цеолитларда турли табиатдаги молекулалар адсорбциясининг асосий термодинамик хусусиятлари, изотермаси ҳамда механизмини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

Юқори вакуумли адсорбцион-калориметрик қурилма ёрдамида $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ ва AgZSM-5 цеолитларида водород сульфид, метилмеркаптан, триэтиламин, сув, n-гексан, метил ва этил спиртлари, бензол ва орто-ксиллоллар адсорбциясининг асосий термодинамик хусусиятлари, изотермалари ва цеолит ғовақлари ҳажмининг тўйиниш даражасини ўрганиш;

303 К ҳароратда турли табиатдаги молекулалар адсорбциясининг ион-молекуляр комплексларини тузилиши ва миқдорини аниқлаш;

ион-молекуляр комплексларнинг цеолит кристалл панжара матрицасидаги ҳолати, конформацияси ва локализациясини аниқлаш;

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

Тадқиқотнинг объекти сифатида NH_4^+ ва AgZSM-5 синтетик цеолитлар танлаб олинди ва цеолитларнинг элементар ячейкаси: $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ – $(\text{NH}_4^+)_{1,65}[(\text{AlO}_2)_{1,65}(\text{SiO}_2)_{94,65}]$; AgZSM-5 - $\text{Ag}_{1,72}[(\text{SiO}_2)_{98,3}(\text{AlO}_2)_{1,72}]$ дан иборат бўлиб, ундаги катионлар миқдори мос равишда 0,298 ммоль/г аммоний, 0,302 ммоль/г кумуш катионлари мавжуд бўлиб, адсорбатлардан сув, водород сульфид, n-гексан, метил ва этил спиртлари, бензол, орто-ксиллол, метилмеркаптан, ҳамда триэтиламин олинган.

Тадқиқотнинг предметини кимёвий модификация, физик-кимёвий хоссалар, сорбция, хемосорбция, десорбция, системаларнинг матрицасидаги ион-молекуляр комплексларнинг ҳолати, локализация, дифференциал иссиқлик, изотерма, энтропия ўзгариши ва термокинетикасини аниқлаш ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда кимёвий, физик кимёвий, микрокалориметрик ва дифференциал термокинетик, шунингдек қиёсий таҳлил усулларидадан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

$\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида водород сульфид, метилмеркаптан, триэтиламин, AgZSM-5 цеолитда сув, н-гексан, метанол, этанол, бензол, ортоксиллол адсорбциясининг асосий термодинамик тавсифлари (ΔH , ΔG ва ΔS) ва изотермаси олинган ҳамда адсорбция изотермаси микроовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясининг (МХТН) математик тенгламалари асосида исботланган;

ZSM-5 цеолитининг сорбцион ва асосий термодинамик тавсифлари катион ва адсорбат турига боғлиқлиги аниқланган;

$\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида водород сульфид молекулалари аммоний катионлари билан гептамер $7\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_4^+$ ҳолатдаги ион-молекуляр комплекс ҳосил бўлиши ва ҳар бир элементар ячейкадаги катионларга ўртача $12\text{H}_2\text{S}/\text{э.я.}$ тўғри келиши исботланган;

триэтиламин молекулаларининг $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида адсорбция дифференциал иссиқлиги ўзгариши цеолит таркибидаги аммоний катиони миқдори ($0,3$ ммоль/г)га боғлиқлиги аниқланган;

Ag^+ катионлари сув молекулалари билан наномер $9\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}^+$, юқори сорбцион энтальпия қийматлари тетрамер $4\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}^+$ ион-молекуляр комплексга мос келиши ва ҳар бир элементар ячейкадаги катионларга ўртача $15\text{H}_2\text{O}/\text{э.я.}$ тўғри келиши исботланган;

метанол ва этанол молекулаларининг кумуш катионлари билан мос равишда пентамер $5\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ag}^+$ ($8,5\text{CH}_3\text{OH}/\text{э.я.}$) ва тетрамер $4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Ag}^+$ ($7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{э.я.}$) ион-молекуляр комплексларини ҳосил қилиши аниқланган;

н-гексан кумуш катионлари билан пентамер $5\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{Ag}^+$ комплекс ҳосил қилиши, адсорбция изотермаси ва асосий термодинамик тавсифларининг (ΔH , ΔG ва ΔS) максимум қийматлари молекула/катион боғланиши $1,5$ ммоль/г адсорбция миқдоригача мос келиши исботланган;

бензол молекулалари ZSM-5 цеолитининг кумуш катионлари билан тример $3\text{C}_6\text{H}_6/\text{Ag}^+$ ($5\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$) ион-молекуляр комплекс ҳосил қилиши аниқланган;

о-ксиллол молекулалари кумуш катионлари билан димерли $2\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{Ag}^+$ ($3,5\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{э.я.}$) комплекс ҳосил қилиши, моно $1\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{Ag}^+$ комплекси эса юқори энергетик 90 кЖ/моль қийматда адсорбцияланиши билан исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

ZSM-5 цеолитида водород сульфид, метилмеркаптан, триэтиламин, метил ва этил спиртлари, н-гексан, сув, бензол, ҳамда ортоксиллол молекулалари адсорбциясининг асосий термодинамик тавсифлари, иссиқлик

эфекти ва изотерма натижаларидан самарали янги авлод цеолитлари синтезланган;

«O'ZLITINEFTGAZ» AJ нинг физик кимёвий тадқиқотларнинг комплекс аналитик лабораториясида табиий газларни қўшимчалари яъни сульфидли ва нитридли бирикмалар, ҳамда сув ва н-углеводородлардан адсорбция жараёнида ажратиб олиш имкониятларига асосланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Замонавий усулларни қўллаш, таҳлиллар асосида олинган натижаларнинг назарий маълумотларга мос келиши, улар асосида олинган натижаларнинг етакчи илмий нашрларда эълон қилиниши, илмий жамоатчилик томонидан эътироф этилиши билан асосланади, шунингдек давлат амалий лойиҳаларини амалга ошириш, диссертация тадқиқотининг амалий натижаларини ваколатли давлат органлари томонидан тасдиқлаш ва уларни амалиётга жорий этиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти амалга оширувчи адсорбцион-калориметрик тадқиқот иши айна бир температурада олинган физик адсорбция қийматларидан ихтиёрий температурада изотерма олишнинг назарий ривожланиши учун, шунингдек, сорбцион техникада турли аппаратлар ва жараёнлар бўйича амалий ҳисоблаш учун зарурий бўлган ҳамда ўрганилган тизимларнинг асосий термодинамик функцияларини билишга асос бўлиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти турли хил молекулалар адсорбциясининг бошланғич соҳасидан тўйиниш босимигача бўлган тўлиқ механизми ва молекулаларнинг фаол марказлардаги катионлар билан ҳосил қилган ион-молекуляр комплексларини ўрганилиши янги сорбентларнинг олиниши ва қўлланиши учун хизмат қилади, ОТМ магистрантларига физик ва коллоид кимё фанидан ўтиладиган махсус курсларида ва мазкур адсорбентлар табиий газ таркибидаги органик, азотли, олтингугуртли бирикмаларидан тозалашда ва қуритишда қўлланилади, ҳамда олинган маълумотлар маҳаллий хомашёлардан турли миқдордаги актив марказли молекуляр ғалвирли синтетик цеолитларни олишга хизмат қилади.

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

AgZSM-5 русумидаги цеолитлар аналоглари билан газни сувдан тозалаш «O'ZLITINEFTGAZ» AJ да амалиётга жорий этилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2023 йил 7 августдаги 05-18-8/623-сон маълумотномаси). Натижада газ таркибидаги сув молекулаларидан тозалаш даражасини 2,9 мг/л дан 1,21 мг/л гача камайтириш имконини берган;

AgZSM-5 русумидаги цеолитлар аналоглари билан газни метилмеркаптан молекулаларидан тозалаш «O'ZLITINEFTGAZ» AJ да амалиётга жорий этилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2023 йил 7 августдаги 05-18-8/623-сон маълумотномаси). Натижада газ таркибидаги

метилмеркаптан молекулаларидан тозалаш даражасини 0,8954 мг/л дан 0,00022 мг/л гача камайтириш имконини берган;

AgZSM-5 русумидаги цеолитлар аналоглари билан газни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш усули «O'ZLITINEFTGAZ» AJ да амалиётга жорий этилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2023 йил 7 августдаги 05-18-8/623-сон маълумотномаси). Натижада, газ таркибини водород сульфид молекулаларидан тозалаш даражасини 2,9 мг/л дан 0,0032 мг/л гача камайтириш имконини берган;

ZSM-5 русумидаги цеолитлар аналоглари билан нефт маҳсулотлари таркибида мавжуд бўлган водород сульфид ва метил сульфид каби қўшимча бирикмалардан, шунингдек метилмеркаптан ва этилмеркаптандан тозалаш усули «Фарғона НКИЗ» МЧЖ да амалиётга жорий этилган («Фарғона НКИЗ» МЧЖ нинг 2023 йил 04 сентябрдаги 01-02/2000-сон маълумотномаси). Натижада, нефт таркибини водород сульфид молекулаларидан 98%, метилмеркаптан ва этилмеркаптан молекулаларидан 93% гача тозалаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 8 та халқаро, жумладан 2 та Scopus базасидаги ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича 26 та илмий иш, жумладан 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссиясининг илмий ишлар учун натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 13 та мақола, жумладан, 8 та республика ва 5 та хорижий журналларда, жумладан, 1 та Web of Science да нашр қилинган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 194 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги келтирилган, мақсад ва вазифалар, шунингдек, муаммонинг ўрганилганлик даражаси, тадқиқот усуллари, объекти ва предмети ифодаланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантириш йўналишига мувофиқлиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш рўйхати келтирилган, чоп этилган илмий ишлар ва диссертациянинг ҳажми, тузилиши бўйича маълумотлар берилган.

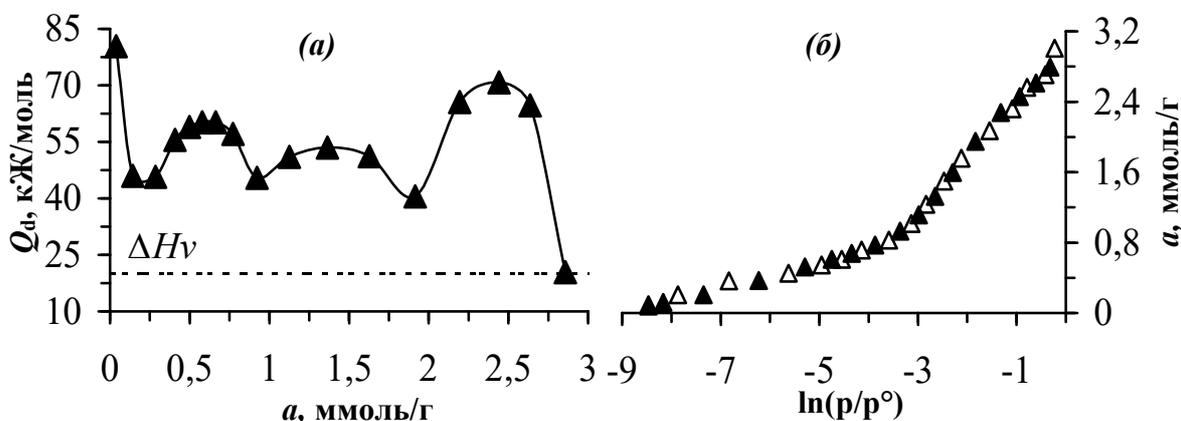
Диссертациянинг «**МFI русумидаги цеолитларининг тузилиши ва сорбцион хоссалари**» деб номланган биринчи бобида, синтетик цеолитларнинг батафсил тузилиши, яъни уларнинг супер бўшлиқлари ва фаол марказларидаги катионлар сони ва жойлашини дунё олимлари турли хил усуллар билан аниқлаганлиги бўйича маълумотлар келтирилган. Бундан

ташқари бу бобда синтетик цеолитларнинг ўзига хос хусусиятлари, юзалар кимёси ва қаттиқ фазаларнинг микроғовак структураси ва уларнинг фаол марказлар билан адсорбцияси ифодаланган.

Диссертациянинг « NH_4^+ ва Ag^+ катионли ZSM-5 цеолитларини ион алмашилиш усулида олиш, NH_4^+ ZSM-5 цеолитида сульфидли ва нитридли бирикмалар адсорбциясининг асосий термодинамик хусусиятлари» деб номланган 2-бобида AgZSM-5 ни олиниши, $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ да H_2S , CH_3SH ва $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ адсорбция изотермалари, дифференциал иссиқлиги (Q_d), энтропияси (S_d) ва термокинетикаси (τ) батафсил ёритилган.

AgZSM-5 ни ион алмашилиш усулида олиш AgNO_3 таркибидаги Ag^+ ни цеолитнинг ички ғовакларига киритиш жараёни орқали амалга оширилади. 1,0 г NaZSM-5 цеолити ва 100 мл 0,1М AgNO_3 ёпиқ идишга солинади ва хона ҳароратида 24 соат давомида 2400 айл/минда аралаштирилади. 24 соатлик ион алмашилиш жараёнидан сўнг, AgNO_3 эритмасининг ортиқча миқдорини олиб ташлаш учун дистилланган сув билан 5 дақиқа давомида 3800 айл/минда марказдан қочирма куч билан ювилади. Чўкма устидаги аралашма ажратилади ва AgZSM-5 дан барча ортиқча AgNO_3 ни олиб ташлаш учун яна уч марта дистилланган сув билан ювилади. Сўнг цеолит намликларини йўқотиш учун печда 110 °С да қурилади.

$\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ да H_2S адсорбцияси дифференциал иссиқлиги 1(а)-расмда келтирилган. Адсорбция иссиқлиги графигини 3 та қисмга ажратиш мумкин. Катион-адсорбат боғланишдан иборат бўлган дастлабки 2 та қисмда ҳосил бўладиган экстремумлардаги адсорбция миқдори цеолит таркибидаги катионлар миқдори (0,302 ммоль/г)га боғлиқ равишда ўзгаради.



1-расм. NH_4ZSM цеолитида 303 К ҳароратда водород сульфид молекуласи адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а) ва изотермаси (Δ -эксперимент қийматлари, \blacktriangle -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б)

H_2S молекулаларининг $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ да бошланғич адсорбция иссиқлиги 80,5 кЖ/моль га тенг. Цеолитнинг тўйиниши билан энтальпия 45 кЖ/моль гача камаяди, сўнг 0,3 ммоль/г адсорбция миқдоригача ўзгармайди. $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ даги NH_4^+ нинг миқдори 0,298 ммоль/г га тенг. Демак, 0,298 ммоль/г адсорбцияда H_2S ва NH_4^+ моно $1\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, 0,6 ммоль/г да иссиқлик 60 кЖ/моль гача ортиб $2\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, 0,9 ммоль/г да 45,5 кЖ/моль гача камайиб $3\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, 1,2 ммоль/г адсорбция ва 51 кЖ/моль иссиқликда $4\text{H}_2\text{S}:\text{Ag}^+$, 1,5

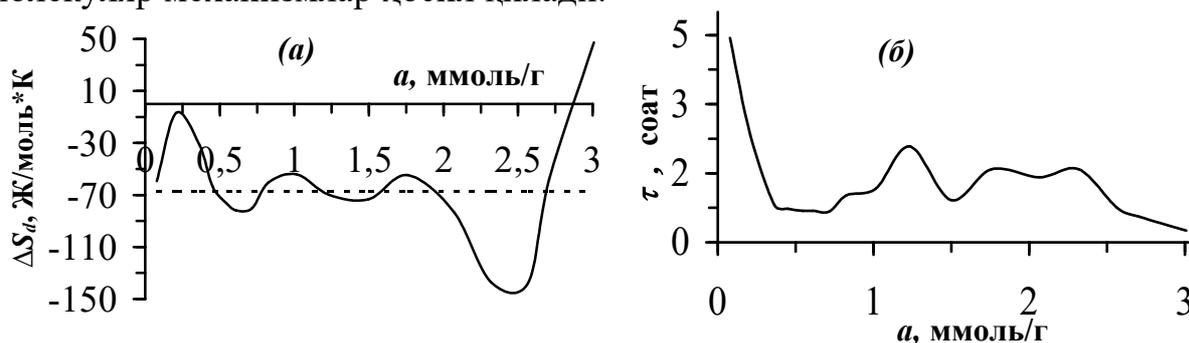
ммоль/г ва 53 кЖ/моль да $5\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, 1,8 ммоль/г ва 45,9 кЖ/моль да $6\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, 40 кЖ/моль ва 2,1 ммоль/г да $7\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$ комплекси билан NH_4^+ ва H_2S нинг ион-молекуляр механизми тугайди. Тўла адсорбциянинг 70% катиондаги адсорбцияга тўғри келади. Кейинги H_2S молекулалари цеолитнинг катионсиз силикалит қисмида адсорбцияланади.

1(б)-расмдан $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида H_2S адсорбция изотермаси эгилувчан эканлиги кўринади. Кичик босимларда H_2S молекулалари цеолит каналларидаги NH_4^+ катиони билан ўзаро кучли таъсирлашади.

$\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида H_2S адсорбция изотермаси МХТН нинг қуйидаги уч ҳадли тенгламаси билан тўла тавсифланади:

$$a=0,9\exp[A/16,25]^3+1,55\exp[A/6,33]^3+0,71\exp[A/1,10]^1]$$

Адсорбциянинг бошланғич соҳасида энтропия (2а-расм) -59 Ж/К·моль дан бошланади ва 0,3 ммоль/г адсорбцияда -3 Ж/К·моль гача ортиб $1\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, энтропия -82 Ж/К·моль гача камайиб 0,6 ммоль/г да $2\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, -50 Ж/К·моль ва 0,9 ммоль/г, -70 Ж/К·моль ва 1,2 ммоль/г, -73 Ж/К·моль ва 1,5 ммоль/г, -52 Ж/К·моль ва 1,8 ммоль/г, -85 Ж/К·моль энтропия ва 2,1 ммоль/г адсорбцияда мос равишда кетма-кет тример $3\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, тетрамер $4\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, пентамер $5\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, гексамер $6\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$ ва гектамер $7\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$ ион-молекуляр механизмлар ҳосил қилади.

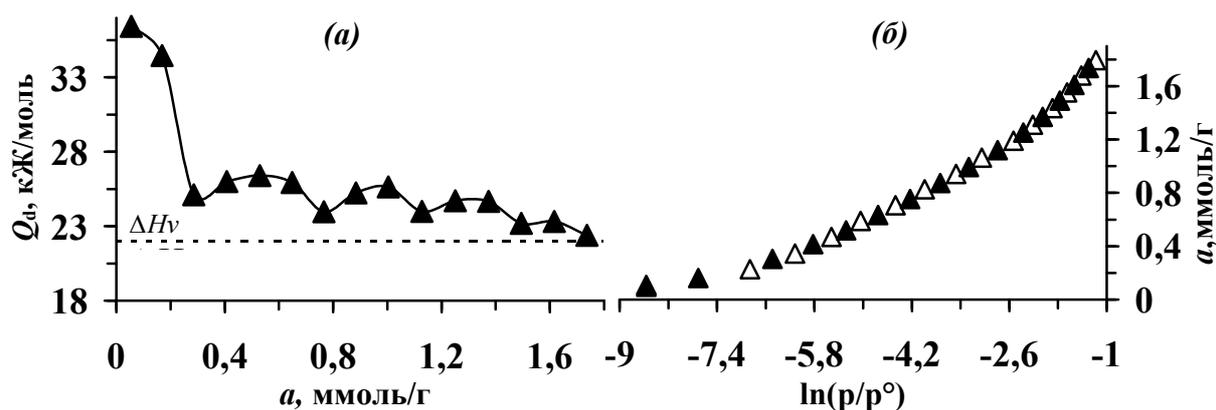


2-расм. $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида 303 К ҳароратда водород сульфид молекулалари адсорбцияси энтропияси (а), мувозанат вақти (б)

2(б)-расмда $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида H_2S нинг адсорбция мувозанат вақти келтирилган. Бошланғич соҳада 4,5 соатдан бошланади ва 0,3 ммоль/г да 1 соатгача кескин камайиб $1\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, кейинги H_2S адсорбциясида мувозанат вақти 40 минутгача камайиб 0,6 ммоль/г да $2\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$ комплексини ҳосил қилади. $3\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$ (0,9 ммоль/г да) ҳосил бўлишида мувозанат вақти 1 соатгача ортади. 1,2 ммоль/г адсорбцияда мувозанат вақти 2 соатгача ортиб максимумга эришиб $4\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, 1,5 ммоль/г адсорбцияда мувозанат вақти 1 соатгача камаяди ва минимум билан $5\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, 1,8 ммоль/г да 1,7 соатгача ортиб $6\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$ ва 2,1 ммоль/г адсорбцияда 1,5 соат мувозанат вақтида $7\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$ ион-молекуляр механизмларини ҳосил қилади.

$\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида CH_3SH адсорбция иссиқлиги 3(а)-расмда келтирилган. Бошланғич соҳада иссиқликнинг юқори бўлиши CH_3SH молекулаларининг тўғри ва синусоидал каналлар кесишмасида NH_4^+ билан адсорбцияланиш натижасидир.

$\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида CH_3SH нинг дастлабки молекулалари $0,05$ ммоль/г адсорбцияда дифференциаль иссиқлик $36,5$ кЖ/моль га тенг. Тўйинишга мос равишда $0,3$ ммоль/г да 25 кЖ/моль гача кескин камайиб NH_4^+ ва CH_3SH $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$, иссиқликнинг $1,5$ кЖ/моль га ортиши билан $0,6$ ммоль/г да $2\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$, 25 кЖ/моль иссиқлик ва $0,9$ ммоль/г да $3\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$ ва 24 кЖ/моль энтальпия ҳамда $1,2$ ммоль/г адсорбцияда $4\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$ комплекслар билан 1-координацион сферадаги сорбция жараёни тугайди. Дифференциал иссиқликнинг $1,5$ кЖ/моль га қисман ошиши билан CH_3SH молекулаларининг адсорбцияси 2-координацион сферада, яъни цеолитнинг катионсиз силикалит қисмида сорбцияланиш давом этади. Тўла адсорбция миқдори $1,8$ ммоль/г га тенг.



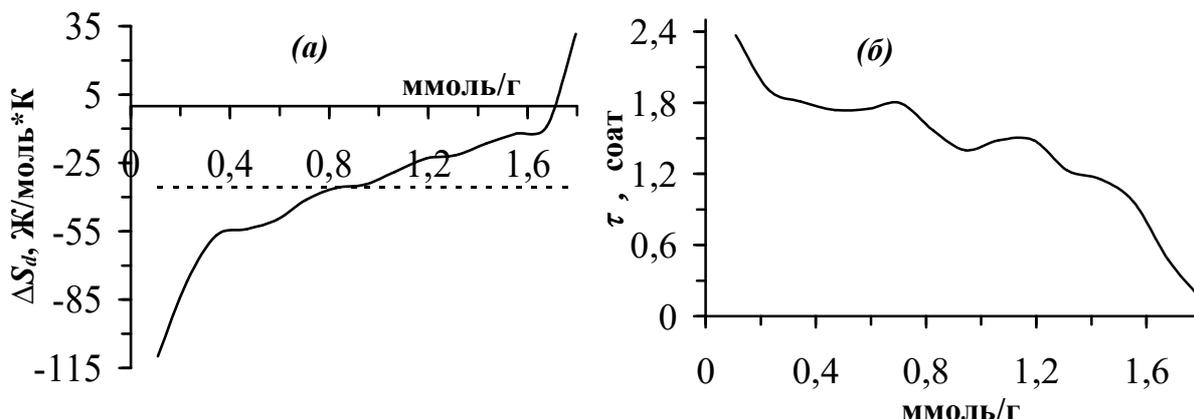
3-расм. $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида 303 К ҳароратда метилмеркаптан молекуласи адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а) ва изотермаси (Δ -эксперимент қийматлари, \blacktriangle -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б)

3(б)-расмда $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида CH_3SH молекулалари адсорбциясининг мос изотермаси келтирилган ва у энергетик маълумотларни тасдиқлайди. Изотерма $P/P_s=0,00105$ ($P=1,6$ мм.см.уст.) ва $0,23$ ммоль/г дан бошлаб чизиқли равишда $P/P_s=0,08$ ($P=120,5$ мм.см.уст.) ва $1,2$ ммоль/г гача абцисса ўқи томон чизиқли ўзгаради. Бу қиймат тетра $4\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$ ион-молекуляр комплекс ҳосил бўлишини тасдиқлайди. $1,2$ ммоль/г адсорбция қийматидан сўнг сорбция 2-координацион сферада давом этиб изотерма қисман эгилиш билан яна тик юқорига чизиқли равишда ўзгаради. $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида метилмеркаптан адсорбцияси изотермаси икки ҳадли МХТН тенгламаси билан тўла тавсифланади:

$$a=1,46\exp[A/13,06]^2+0,757\exp[A/3,77]^2$$

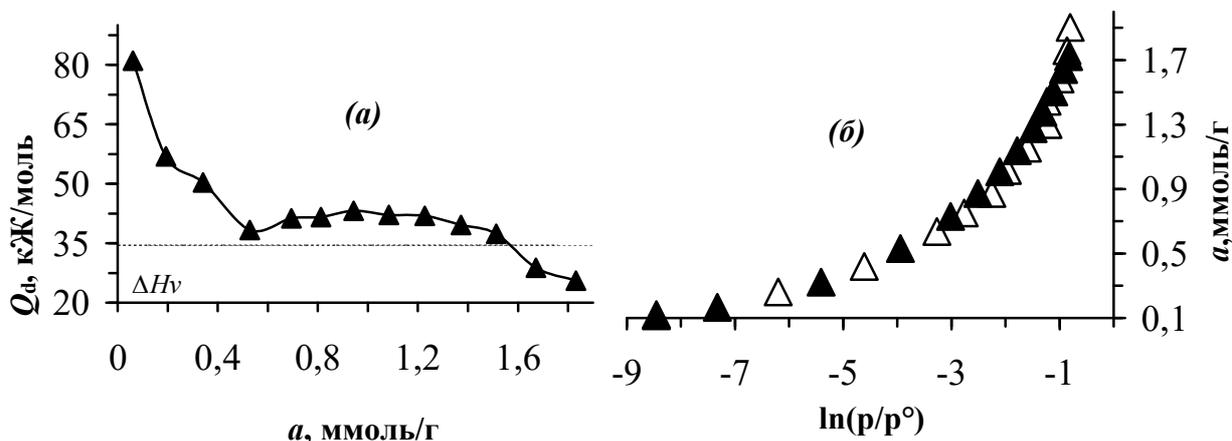
Тўйинишнинг бошланғич соҳасидаги $0,11$ ммоль/г адсорбция миқдорида энтропия ўзгариш қиймати $-115,5$ Ж/моль·К га тенг (4(а)-расм). Тўйиниш ортиши билан энтропия кескин $-62,6$ Ж/моль·К гача ортиб $0,3$ ммоль/г адсорбцияда дифференциаль иссиқлик каби биринчи координацион сферадаги дастлабки $1:1$ (молекула/ион) нисбатдаги, яъни мономер $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$ ион-молекуляр механизми ҳосил қилади. Энтропия 7 Ж/моль·К га қисман ($-55,64$ Ж/моль·К гача) ортиб $0,6$ ммоль/г адсорбция миқдорида димер $2\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$ комплексини, $-55,64$ Ж/моль·К дан $-41,3$ Ж/моль·К гача ортиб $0,9$ ммоль/г адсорбцияда тример $3\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$, $1,2$ ммоль/г адсорбция миқдорида энтропия -29 Ж/моль·К гача ортиб тетрамер

$4\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$ ион-молекуляр механизмини ҳосил қилиб биринчи координацион сферада адсорбция тугайди ва адсорбцияланиш 2-координацион сферада бошланади.



4-расм. $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида 303 К ҳароратда метилмеркаптан молекуласи адсорбцияси энтропияси (а), мувозанат вақти (б)

4(б)-графикда $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида метилмеркаптан адсорбция мувозанат вақти графиги келтирилган. Кичик тўйинишларда сорбцион жараён иссиқлик мувозанат вақти етарлича секин бўлиб 0,11 ммоль/г адсорбция миқдорида 2,4 соатга тенг. Мономер комплекс ҳосил бўлишида иссиқлик мувозанат вақти 1,8 соатгача камайиб, димер комплекс ҳосил бўлишида деярли ўзгармайди. Иссиқлик мувозанат вақтининг қисман ортиши билан тример комплекс ҳосил бўлишида чизиқли равишда 1,8 дан 1,4 соатгача камаяди. Тетрамер комплекс ҳосил бўлишида биринчи координацион сферада адсорбция жараёни 0,5 соатгача секинлашади.

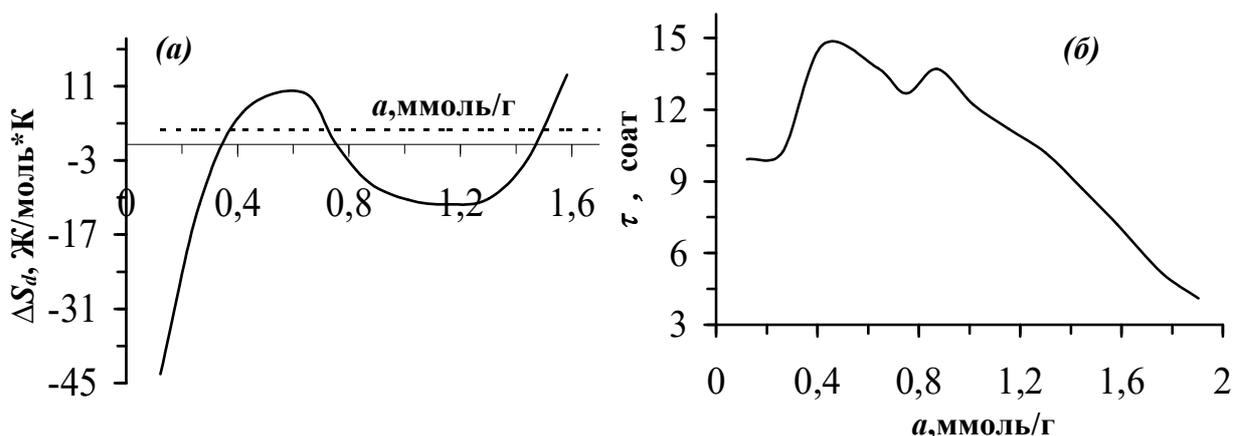


5-расм. $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида 303 К ҳароратда триэтиламин молекуласининг адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а) ва изотермаси (Δ -эксперимент қийматлари, \blacktriangle -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар (б))

$\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида триэтиламин адсорбция дифференциаль иссиқлиги 5(а)-расмда келтирилган. $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида триэтиламин тўла адсорбция миқдори 1,6 ммоль/ г тенг. Триэтиламин молекулалари $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитининг юза қисмида адсорбциялансада, 5(а)-расмдан цеолитдаги катионлар миқдори дифференциаль иссиқлик қийматларига таъсирини яққол кўринади. Бошланғич соҳадаги 0,06 ммоль/г адсорбция миқдорига 81

кЖ/моль иссиқлик мос келади. Сорбцион тўйинишга мос равишда дифференциал иссиқлик кескин камаяди, 0,3 ммоль/г адсорбция миқдори ва 52 кЖ/моль иссиқликда поғона ҳосил қилиб, 0,6 ммоль/г адсорбцияда дифференциаль иссиқлик 38 кЖ/моль гача камаяди. Кейинги триэтиламин молекулалари адсорбциясида дифференциаль иссиқлик 5 кЖ/моль га ортади, 0,9 ммоль/г да 43 кЖ/моль га, 1,2 ммоль/г да 41,8 кЖ/моль га ва 1,5 ммоль/г да 37,4 кЖ/моль га тенг. Демак, триэтиламин молекулалари цеолитнинг юза қисмидаги адсорбциясидаги дифференциаль иссиқлиги унинг таркибидаги катионлар миқдори (0,3 ммоль/г) га корреляцияланган қонуният асосида ўзгаради. 1,5 ммоль/г адсорбция миқдоридан кейин иссиқлик триэтиламиннинг конденсация иссиқлигигача камаяди.

Триэтиламиннинг адсорбция изотермаси Ленгмюр тенгламаси ёрдамида таҳлил қилинди (5(б)-расм). Бунда монокатлам сифими $\alpha_m=0,02$ ммол/г, босим оралиғи эса 13,3 дан 86,6 мм.см.уст. гача бўлган энергетик поғона билан тавсифланади. Шунга кўра ҳар бир триэтиламин молекула майдони $\omega_m=0,57$ нм² эгаллаши ва NH₄ZSM-5 цеолитининг ўзига хос сирт майдони $\sim 3,0$ м²/г экани триэтиламин адсорбцияси натижасида олинган.



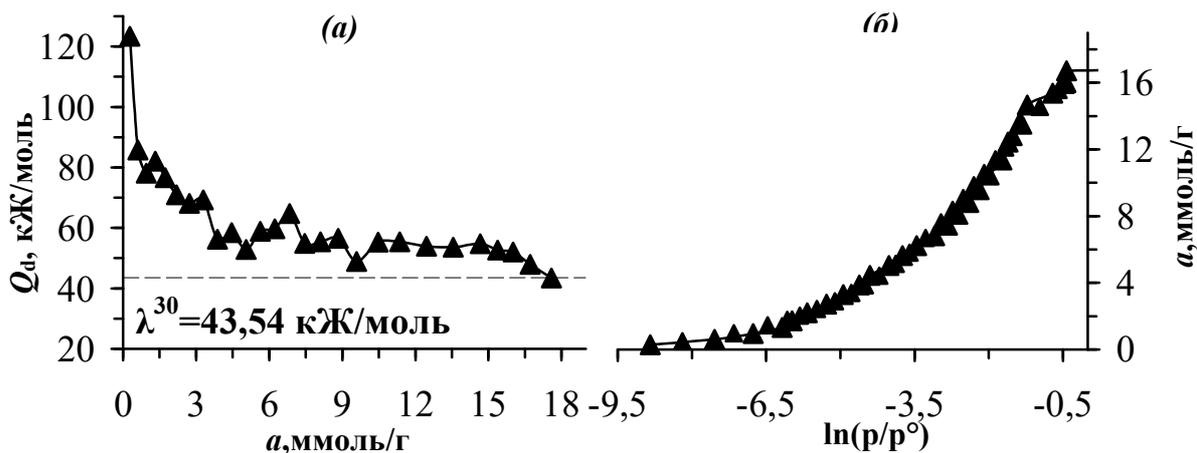
6-расм. NH₄ZSM-5 цеолитида 303 К ҳароратда триэтиламин адсорбцияси энтропияси (а), мувозанат вақти (б)

6(а)-расмда NH₄ZSM-5 цеолитида триэтиламин молекулалари адсорбция энтропия ўзгариши кўрсатилган. Энтропия ўзгариши умумий ҳолда тўлқинсимон кўринишда бўлиб цеолит сиртида ҳосил бўладиган сорбцион механизми дифференциаль иссиқлик ўзгаришига мос келади. Бошланғич соҳада энтропия -50 Ж/моль·К га тенг бўлиб, тўйинишнинг ортиши билан кескин ортади ва 0,6 ммоль/г адсорбция миқдорида 4 Ж/моль·К га тенг бўлган максимум қийматга эришади. 1,2 ммоль/г да энтропия -18 Ж/моль·К гача камаяди, сўнг дярли чизикли равишда 1,6 ммоль/г адсорбция миқдорида 6 Ж/моль·К га тенг бўлади. Энтропия иккита минимум ва иккита максимум қийматларга эга. Бу экстримум қийматлар триэтиламин молекулаларининг цеолит сиртида сорбцияланишига қарамай цеолит таркибидаги катионлар миқдorigа боғлиқ равишда ўзгаради. Энтропия ўзгаришининг ўртача қиймати -15 Ж/моль·К га тенг бўлиб, бу қиймат триэтиламин молекулаларининг ҳаракатчанлигини етарлича чекланганини англатади.

6(б)-расмда $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ цеолитида триетиламин молекулаларининг адсорбцияси мувозанат вақти келтирилган. Адсорбция мувозанат вақти ўзгариши 1,2 ммоль/г адсорбция миқдоригача энергетик тавсифлар ўзгаришига мос келади.

Диссертациянинг «**AgZSM-5** цеолитида сув ва н-гексан адсорбциясининг асосий термодинамик хусусиятлари» деб номланган учинчи бобида AgZSM-5 цеолитида сув ва н-гексан молекулалари адсорбция термодинамикаси таҳлили батафсил баён қилинган.

7(а)-расмда AgZSM-5 цеолитида сув адсорбцияси дифференциал иссиқлиги графиги келтирилган. Кичик тўйиниш соҳасидаги адсорбция дифференциал иссиқлиги ~ 124 кЖ/моль га тенг. Адсорбция миқдори ортиши билан иссиқлик кескин камайиб боради ва $\sim 0,3$ ммоль/г да 78 кЖ/моль га тенг бўлади, яъни биринчи координацион сферада 1:1 нисбатдаги $1\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ мономер ион-молекуляр механизмини ҳосил қилади. Кейинги сув молекулалари адсорбциясида дифференциал иссиқлик сув молекулаларининг катионларда қайта тақсимланиши ҳисобидан дастлаб 78 кЖ/моль дан 82 кЖ/моль гача ортади, сўнг кетма-кет $2\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ димер ва $3\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ тример ион-молекуляр комплекслар ҳосил бўлишида дифференциал иссиқлик 68,5 кЖ/моль гача камаяди.



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

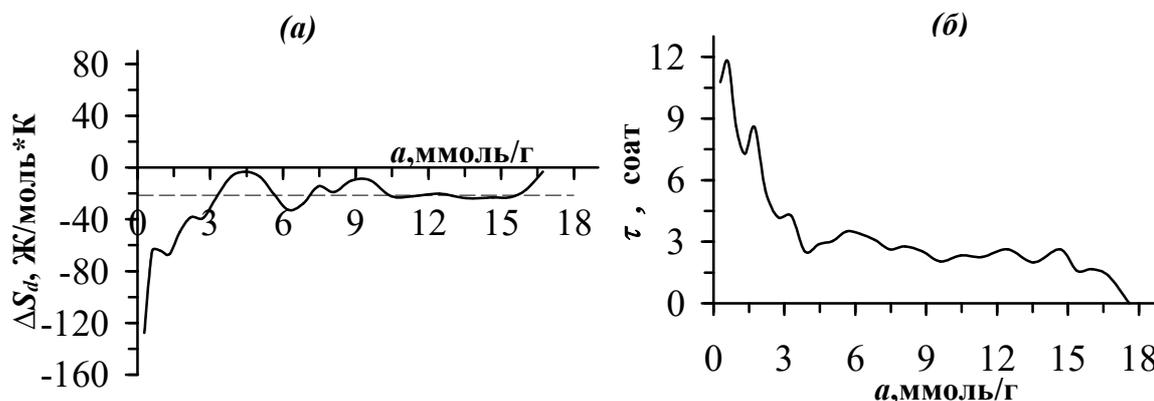
Тетрамер $4\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ ҳосил бўлишида адсорбция иссиқлиги дастлаб 69,5 кЖ/моль гача ортиб поғона ҳосил қилади ва 56 кЖ/моль гача кескин камаяди. $4\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ комплекси ҳосил бўлганидан кейин ҳам адсорбция иссиқлиги ~ 2 кЖ/моль га ортади. 1,52 ммоль/г адсорбция миқдорида 53 кЖ/моль энтальпия қийматида $5\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ пентамер, 60 кЖ/моль гача дифференциал иссиқлик ортиб поғона ҳосил қилиб $6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ гексамер, 65 кЖ/моль гача ортиб $7\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ гептамер, адсорбция иссиқлиги 55 кЖ/моль гача камайиб $8\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ октамер ва адсорбция энтальпияси 2 кЖ/моль га ортиб, яъни 57 кЖ/моль қийматда $9\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ наномер ион-молекуляр механизм билан биринчи координацион сферадаги адсорбцияланиш жараёни тугайди.

Адсорбция дифференциал иссиқлигидаги ҳар бир ҳосил бўладиган поғона ёки экстримумлар битта ион-молекуляр комплекснинг тугашига мос келади. $9\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ (2,74 ммоль/г) ион-молекуляр комплекс ўз ҳажми билан фақат цеолитнинг тўғри ва синусоидал каналлари кесишган қисмида сиғиши мумкин. Каналларнинг кесишган қисми марказида жойлашган ҳар бир Ag^+ катионларининг ташқи атрофида 18 та водород атомлари ва 9 та кислород атомлари ўрам ҳосил қилади. Цеолитнинг битта элементар ячейкасида ўртача 1,72 та кумуш катионлари мавжудлигини ҳисобга олсак, цеолитнинг ҳар бир элементар ячейкасида $\sim 16\text{H}_2\text{O}/\text{э.я.}$ сув молекулалари тўғри келади.

7(б)-расмда логарифмик координаталарда AgZSM-5 цеолитида сув адсорбциясининг мос изотермаси келтирилган ва у энергетик маълумотларни тасдиқлайди. AgZSM-5 цеолитида сув адсорбцияси изотермаси ҳам уч хадли МХТН тенгламаси ёрдамида тўлиқ тавсифланади:

$$a=0,837\exp[-(A/16,84)^3]+4,153\exp[-(A/7,53)^2]+0,650\exp[-(A/0,39)^1]$$

AgZSM-5 цеолитида сув адсорбциясининг молли дифференциал энтропиясини (ΔS_a) тўйиниш билан боғлиқлиги 8(а)-расмда келтирилган (ноль сифатида суяқ фаза ҳолатидаги энтропияси қабул қилинган). Бошланғич соҳада адсорбция миқдори 0,31 ммоль/г гача ўзгаришида энтропия -130 Ж/моль·К дан -65 Ж/моль·К гача кескин ортиши мономер $1\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ ион-молекуляр комплекс ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Сўнг энтропия тўлқинсимон ўзгариб кетма-кет ди-, три-, тетра-, -пента, -гекса, -гепта, -окта ва наномер $9\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ ион-молекуляр комплексларни ҳосил қилиб биринчи координацион сферадаги сорбцияланиш тугайди. Ўртача энтропия ўзгариши -21 Ж/моль·К га тенг ва бу AgZSM-5 цеолитида сув молекулалари мустаҳкам ион-молекуляр комплекс ҳосил қилганини кўрсатади.

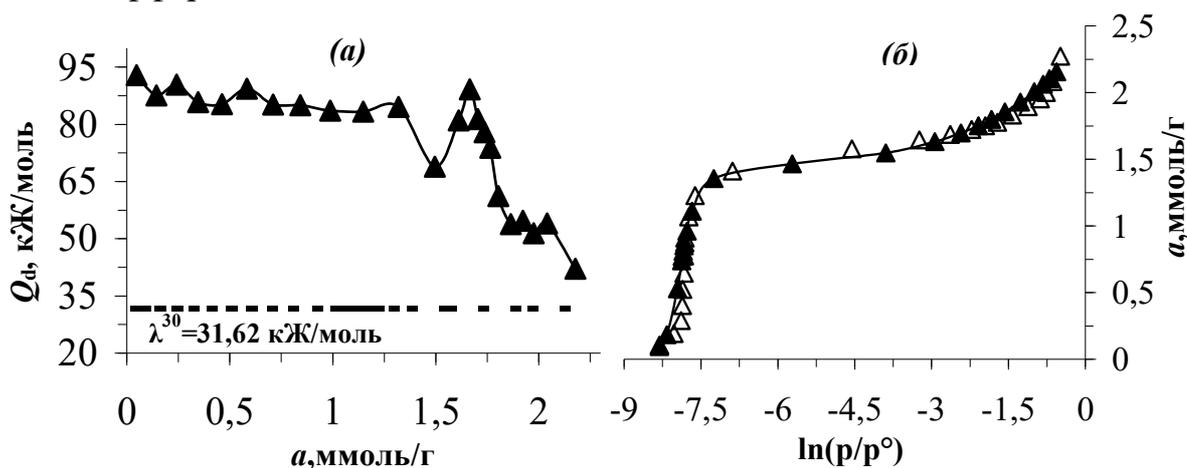


8-расм. AgZSM цеолитида 303 К ҳароратдаги сув буғи адсорбция энтропияси (а) ва иссиқлик мувозанат вақти (б)

Адсорбция мувозанати вақтининг бошланғич соҳасида 11,8 соатдан бошланиб, дастлаб ~ 12 соатгача ортиб, $1\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ ион-молекуляр комплекс ҳосил бўлишида 8,5 соатгача камаяди (8(б)-расм). Сўнг иккинчи максимум ва минимум ҳосил қилиб $2\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ комплексида иссиқлик мувозанат вақти етти соатгача камаяди. $3\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ комплексида мувозанат вақти ~ 4 соатгача камайиб дифференциал иссиқликка мос бўлган поғона ҳосил қилади, $4\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ механизми ҳосил бўлишида 2,5 соатгача камаяди. Кейинги сув

молекулалари адсорбциясида мувозанат вақти тўлқинсимон кўринишда ўзгаради. $9\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ сорбцион механизмгача иссиқлик мувозанат вақтининг ўзгариши дифференциал иссиқлик ва энтропия ўзгариши билан тўла мос келади. Цеолитнинг катионсиз қисми, яъни тўғри ва синусоидал каналларда адсорбция мувозанат вақти ўртача 2,5 соат билан тўлқинсимон ўзгариб $18\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ да деярли нолгача камаяди.

AgZSM-5 цеолитида н-гексан адсорбциясининг дифференциал иссиқлиги кичик тўйинишларда (0,05 ммоль/г) 93 кЖ/моль дан 0,14 ммоль/г да 88 кЖ/моль гача камаяди (9(a)-расм), адсорбция миқдори 0,29 ммоль/г га тенг бўлганда дифференциал иссиқлик ~ 90 кЖ/моль гача ортиб, цеолитнинг биринчи координацион сферасида, яъни кумуш катионлари билан 1:1 (молекула/катион) нисбатдаги мономер $1\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$ ион-молекуляр комплексини ҳосил қилади. Адсорбция иссиқлиги тўйинишнинг ортиши билан 0,46 ммоль/г да 85 кЖ/мольга тенг бўлади. Димер $2\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$ комплекс ҳосил бўлишида 0,6 ммоль/г адсорбция миқдорида дифференциал иссиқлик 89 кЖ/моль гача ортади. 0,9 ммоль/г адсорбция миқдорида тример $3\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$, 1,2 ммоль/г да тетрамер $4\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$ иссиқлик миқдори деярли ўзгармайди ва 1,5 ммоль/г да пентамер $5\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$ комплексини ҳосил бўлишида дифференциал иссиқлик 68 кЖ/моль гача камаяди.

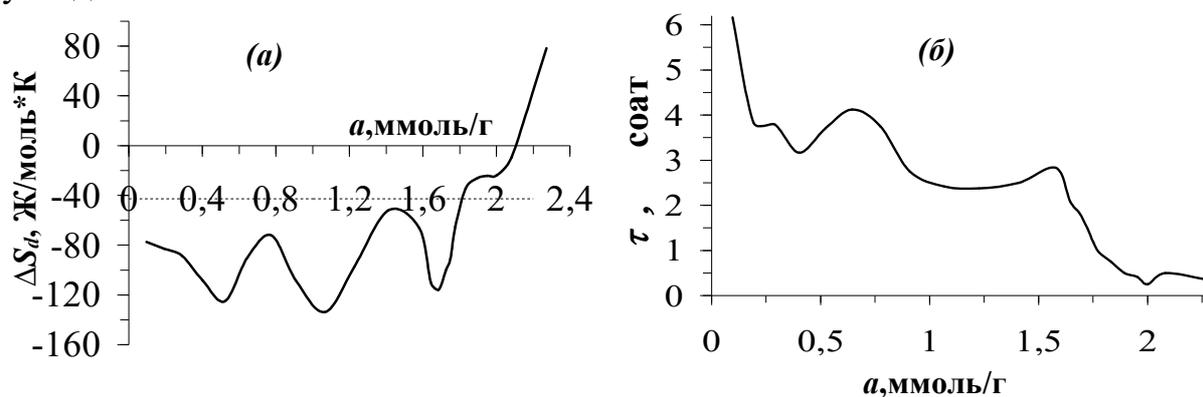


9-расм. AgZSM-5 цеолитида 303 К ҳароратда гексан адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (a) ва изотермаси (Δ -эксперимент қийматлари, \blacktriangle -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б)

AgZSM-5 цеолитларида н-гексан адсорбция изотермалари логорифмик координаталарда 9(б)-расмда келтирилган. Бошланғич соҳадан 1,5 ммоль/г адсорбциягача босимнинг ўзгариши тажриба асосида олинган 137 мм.см.уст. нинг 0,21% ни ($0,046 \div 0,3$ мм.см.уст. гача) ташкил этади. Адсорбция изотермаси 1,5 ммоль/г гача тик юқорига кўтарилади, яъни кумуш катиони ва н-гексан кетма-кет равишда моно-, димер-, тример-, тетрамер- ва пентамер $5\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$ ион-молекуляр комплекслар ҳосил бўлади. AgZSM-5 , цеолитида н-гексан адсорбция изотермаси 3 ҳадли МХТН тенгламаси билан тавсифланади:

$$a = 0,679 \exp[-(A/20,23)^{20}] + 0,738 \exp[-(A/19,96)^{60}] + 0,992 \exp[-(A/4,83)^1]$$

AgZSM-5 цеолитида н-гексан адсорбциясининг молли дифференциал энтропияси 10(а)-расмда келтирилган. Энтропия ўзгариши тўлқинсимон кўринишда бўлиб адсорбция дифференциал иссиқлиги ва изотермасига мос келади. Адсорбция энтропияси ўзгариши -77 Ж/моль·К дан бошланиб ($0,3$ ммоль/г) чизикли -89 Ж/моль·К гача камаяди. Бу адсорбция қиймати мономер $1C_6H_{14}:Ag^+$ га мос келади. Сорбцион тўйиниш билан энтропия -125 Ж/моль·К гача камайд $0,6$ ммоль/г адсорбция микдорида димер $2C_6H_{14}:Ag^+$ молекуляр механизм ҳосил қилади. $1,2$ ммоль/г адсорбция микдори ва -135 Ж/моль·К да тетрамер комплекс ҳосил бўлади. Сўнг энтропия $1,5$ ммоль/г адсорбцияда -50 Ж/моль·К гача ортиб пентамер $5C_6H_{14}:Ag^+$ ион-молекуляр механизмини ҳосил қилиб биринчи координацион сферада сорбцияланиш тугайди.



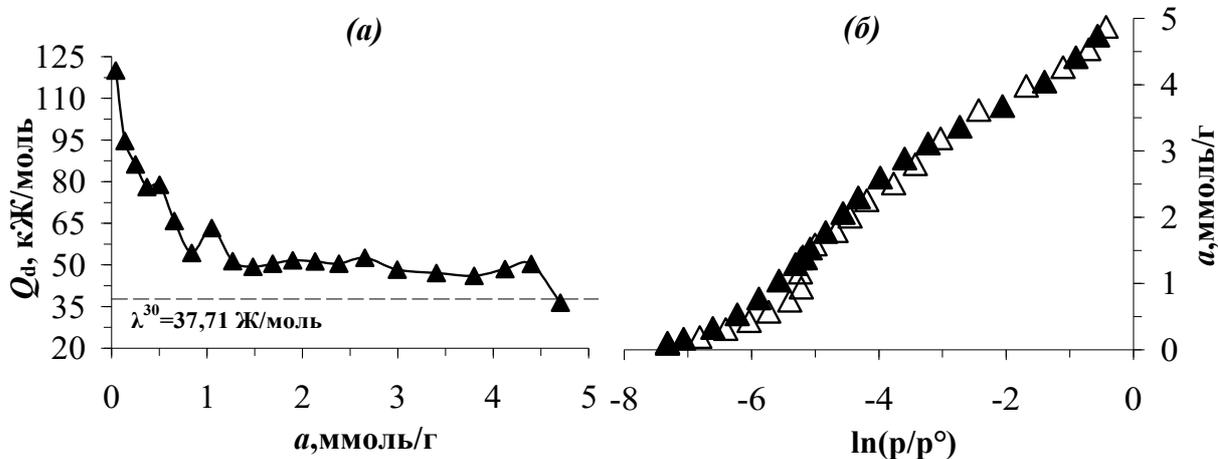
10-расм. AgZSM-5 цеолитида 303 К ҳароратда гексан энтропияси (а), мувозанат вақти (б)

10(б)-расмда AgZSM-5, цеолитига н-гексан адсорбциясининг термокинетикаси келтирилган. Ag^+ZSM-5 цеолитида дастлабки тўйинишларда адсорбция мувозанат вақти $6,2$ соат давом этади. Тўйинишнинг ортиши билан мувоанат вақти $0,2$ ммоль/г адсорбция микдорида $3,8$ соатгача кескин тушади. $0,3$ ммоль/г адсорбция микдорида поғона билан $1:1$ нисбатдаги мономер $1C_6H_{14}:Ag^+$ механизм ҳосил қилиб мувозанат вақти $3,2$ соатгача камаяди. Димер $2C_6H_{14}:Ag^+$ комплекс ҳосил бўлишида мувозанат вақти 4 соатгача ортади. Тример $3C_6H_{14}:Ag^+$ ва тетрамер комплексда иссиқлик мувозанат вақти 4 соатдан $2,75$ ва $2,4$ соатгача камаяди. Пентамер $5C_6H_{14}:Ag^+$ комплекс ҳосил бўлиши қийинлашганлиги сабабли мувозанат вақти деярли 3 соатгача ортади.

Диссертациянинг «AgZSM-5 цеолитида бир атомли спиртлар адсорбциясининг асосий термодинамик хусусиятлари» деб номланган тўртинчи бобида AgZSM-5 цеолитида метанол ва этанол молекулалари адсорбцияси изотермаси, дифференциал иссиқлиги (Q_d), энтропияси (S_d) ва термокинетикаси (τ) ёритилган.

11(а)-рамда Ag^+ZSM-5 цеолитида метанол адсорбциясининг дифференциал иссиқлиги келтирилган. Бошланғич соҳасида адсорбция дифференциаль энтальпияси $0,04$ ммоль/г адсорбция микдорида 120 кЖ/моль га тенг. Адсорбция микдори ошиши билан энтальпия $0,37$ ммоль/г адсорбция микдорида 78 кЖ/моль гача камаяди. $0,5$ ммоль/г адсорбция ва 79 кЖ/моль

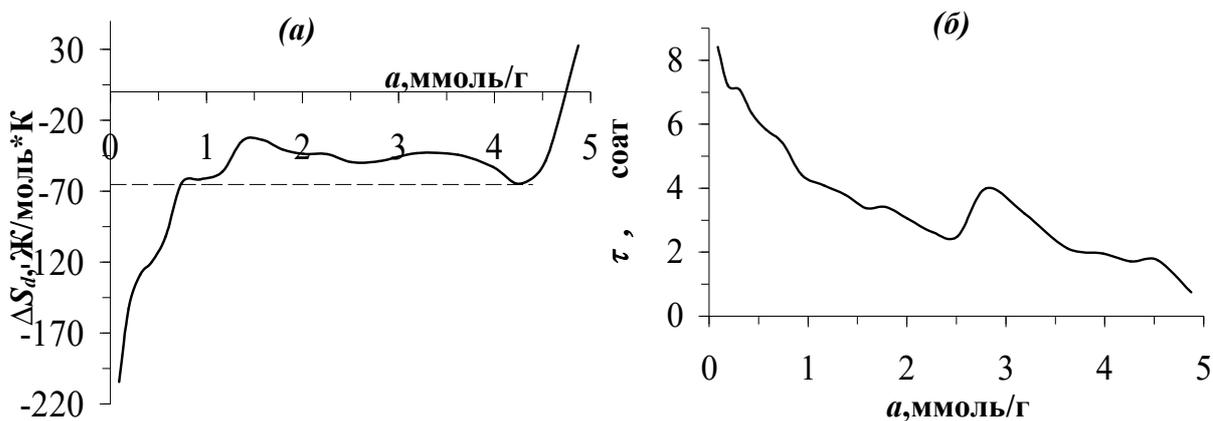
иссиқликда поғона ҳосил қилиб, 0,84 ммоль/г адсорбцияда дифференциал иссиқлик 54 кЖ/моль гача кескин камаяди. Сорбцион ҳажмнинг тўйиниши билан дифференциал иссиқлик 1,05 ммоль/г адсорбцияда 63 кЖ/моль гача дастлаб кўтарилиб 1,5 ммоль/г адсорбцияда 49 кЖ/моль гача камайиб пентамер $5\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$ ион молекуляр механизм билан биринчи координацион сферада адсорбция тугайди.



11-расм. AgZSM-5 цеолитида 303 К ҳароратда метанол адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а) ва изотермаси (Δ-эксперимент қийматлари, ▲-МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар)

11(б)-расмда логарифмик координаталардаги AgZSM-5 цеолити метанол адсорбциясининг мос изотермалари келтирилган ва у энергетик маълумотларни тасдиқлайди. AgZSM-5 цеолитида метанол адсорбцияси изотермаси уч ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида қисман чекланиш билан тўлиқ тавсифланади:

$$a = 1,097 \exp[-(A/15,68)^6] + 1,928 \exp[-(A/12,42)^5] + 2,441 \exp[-(A/4,05)^1]$$

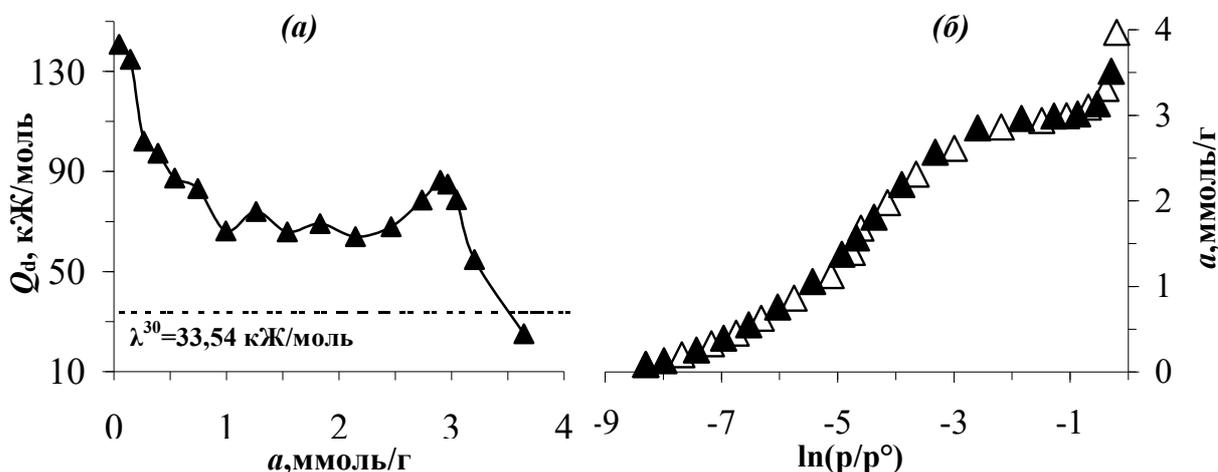


12-расм. AgZSM цеолитида 303 К ҳароратда метанол адсорбцияси энтропияси (а), мувозанат вақти (б)

AgZSM-5 цеолитида метанол адсорбциясининг молли дифференциал энтропиясини (ΔS_a) тўйинишга боғлиқлиги 12(а)-расмда келтирилган. Сорбцион тўйинишнинг бошланғич соҳасидан тўла тўйиниш қисмигача энтропия ўзгариши суюқ метанол энтропиясидан пастда жойлашган, бу цеолитда метанол молекулалари ҳаракатчанлиги чегараланганлигини билдиради. Ўртача энтропиянинг ўзгариш қиймати $-65 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ га тенг

бўлиб, бу метанол молекулаларининг суёқ-қаттиқ ҳолатдаги чегарасидаги энтропия қийматига тенг.

Адсорбция мувозанатининг бошланғич соҳасида 8,5 соатдан бошланиб (12(б)-расм) дифференциал иссиқлик, энтропия ва изотерма ўзгаришларига мос келади. 0,3 ммоль/г адсорбциягача, яъни мономер $1\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$ комплекс ҳосил бўлишида адсорбция мувозанти вақти 8,5 соатдан 7 соатгача камайиб поғона ҳосил қилади. 0,6 ммоль/г адсорбция микдоридаги димер $2\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$ комплекси ҳосил бўлишида адсорбция мувозанат вақти 5,5 соатгача камайиб кичик эгилиш ҳосил қилади. Сўнг 0,9 ммоль/г адсорбцияда мувозанат вақти 4,5 соатгача камайиб тример $3\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$, 1,2 ммоль/г адсорбция микдорида тетрамер $4\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$ комплекс ҳосил бўлиши жараёнида адсорбция мувозанат вақти 4 соатгача ва биринчи координацион сферадаги охириги пентамер $5\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$ ион-молекуляр комплекс ҳосил бўлишида адсорбция мувозанат вақти 3,5 соатгача камайиб иккинчи поғонани ҳосил қилади. 4,91 ммоль/г адсорбцияда адсорбция мувозанат вақти 0,75 соатгача камайиб сорбцион жараён тўла тугайди.



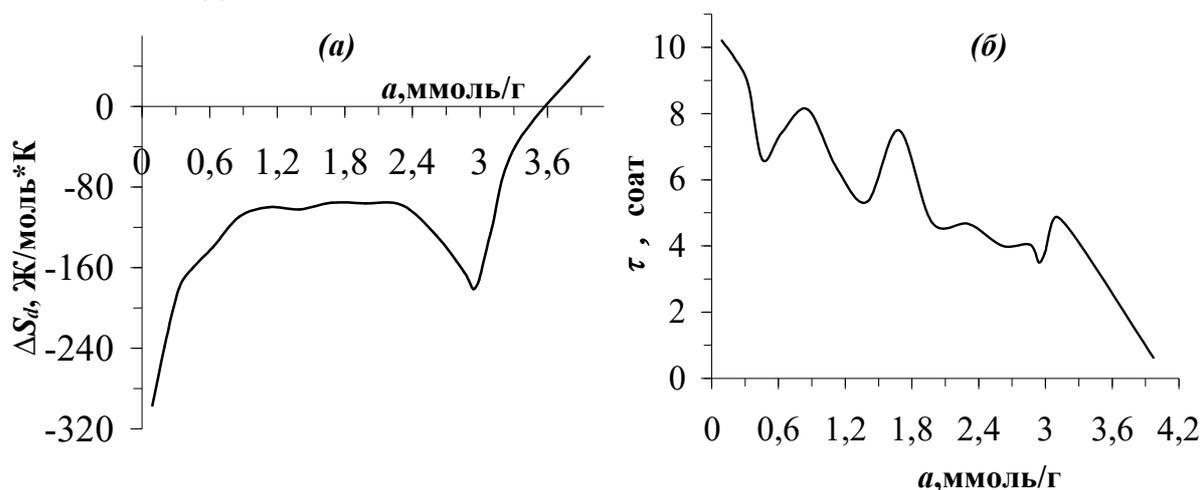
13-расм. AgZSM цеолитида 303 К ҳароратда этанол адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а) ва изотермаси (Δ -эксперимент қийматлари, \blacktriangle -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б)

13(а)-расмда этанол молекуласининг AgZSM-5 цеолитида адсорбция дифференциал иссиқлиги келтирилган. Дифференциал иссиқликнинг 0,3 ммоль/г да поғона ҳосил қилиши, сўнг камайиши цеолит таркибидаги мис катионлари сонига мос келади, яъни адсорбат/адсорбент мономер $1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Ag}^+$ ион-молекуляр комплексини ҳосил қилади. Тўйинишнинг ортиб бориши билан кейинги этанол молекуласининг адсорбцияланишида дифференциал иссиқлик 100 кЖ/моль дан 87 кЖ/моль гача камайиб 0,6 ммоль/г адсорбция микдорида иккинчи поғонача билан димер $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Ag}^+$ ион-молекуляр комплекс, кейинги поғона билан 0,9 ммоль/г адсорбция микдорида 75 кЖ/моль дифференциал иссиқлик билан тример $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Ag}^+$ механизмни, 1,2 ммоль/г да биринчи координацион сферада сорбцион жараённинг тугаши билан тетрамер $4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Ag}^+$ ион-молекуляр механизмни биринчи координацион сферада ҳосил қилади.

13(б)-расмда логарифмик координаталарда AgZSM-5 цеолитида этанол адсорбциясининг мос изотермаси келтирилган ва у адсорбция дифференциал иссиқлиги ўзгаришига мос келади. AgZSM-5 цеолитида этанол адсорбцияси изотермаси ҳам уч ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тўлиқ тавсифланади.

$$a=1,556\exp[-(A/27,74)^6]+2,141\exp[-(A/10,41)^2]+0,728\exp[-(A/1,25)^1]$$

AgZSM-5 цеолитида этанол энтропия ўзгаришининг (ΔS_a) тўйиниш билан боғлиқлиги 14(а)-расмда келтирилган. Ҳар бир ион-молекуляр комплекси ҳосил бўлишидаги энтропия ўзгариши дифференциал иссиқлик билан мос келади.



14-расм. AgZSM цеолитида 303 К ҳароратда этанол адсорбцияси энтропияси (а), мувозанат вақти (б)

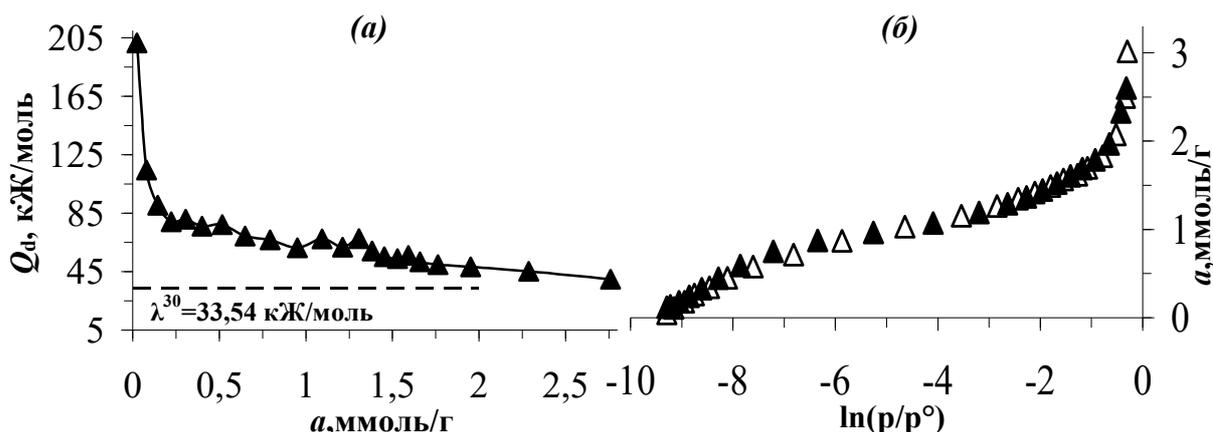
Бошланғич соҳада 0,09 ммоль/г адсорбция миқдорида энтропия ўзгариши -275 Ж/моль·К га тенг. 0,3 ммоль/г адсорбцияда энтропия -180 Ж/моль·К гача чизикли ортиб мономер $1C_2H_5OH:Ag^+$ ион-молекуляр комплексини ҳосил қилади. Қисман эгилиш билан 0,6 ммоль/г да -140 Ж/моль·К га тенг энтропия ўзгариши билан димер $2C_2H_5OH:Ag^+$ комплексни, 0,9 ммоль/г адсорбция ва -108 Ж/моль·К энтропия билан ўзгариши билан тример $3C_2H_5OH:Ag^+$ ва 1,2 ммоль/г адсорбция ва -100 Ж/моль·К энтропия ўзгариши билан тетрамер $4C_2H_5OH:Ag^+$ комплекс ҳосил қилиб биринчи координацион сферада сорбцияланиш тугайди.

Адсорбция мувозанатининг бошланғич соҳаси (0,09 ммоль/г)да ~ 10 соатдан бошланади (14(б)-расм). 0,3 ммоль/г адсорбцияда, яъни мономер $1C_2H_5OH:Ag^+$ комплекс ҳосил бўлишида адсорбция мувозанат вақти ~ 9 соатгача камаяди. 0,6 ммоль/г адсорбция миқдорида мувозанат вақти 7 соат га тенг бўлади ва димер $2C_2H_5OH:Ag^+$ комплексни, тример $3C_2H_5OH:Ag^+$ механизм ҳосил бўлишида адсорбция мувозанат вақти қайтадан 8 соатгача ортади. Биринчи координацион сферадаги охири тетрамер ион-молекуляр $4C_2H_5OH:Ag^+$ комплекс ҳосил бўлишида мувозанат вақти яна 7 соатгача камаяди. Этанол молекулаларининг иккинчи координацион сферада адсорбцияланиши дифференциал иссиқлик ва энтропия ўзгаришига мос равишда иссиқлик мувозанат вақти дастлаб 2,8 ммоль/г адсорбция миқдорида 4 соатгача камаяди, 3,1 ммоль/г адсорбция миқдорида мувозанат вақти 4

соатгача ортади ва ~4 ммоль/г адсорбция микдорида 0,6 соатгача камайиб сорбцион жараён тугайди.

Диссертациянинг «ZSM-5 цеолитларида ароматик углеводородларнинг адсорбцияси» деб номланган бешинчи бобида AgZSM-5 цеолитида бензол ва орто ксилол молекулалари адсорбцияси изотермаси, дифференциал иссиқлиги (Q_d), энтропияси (S_d) ва термокинетикаси (τ) батафсил ёритилган.

AgZSM-5 цеолитида бензол адсорбциясининг дифференциал иссиқликлари 15(a) расмда келтирилган. Адсорбция дифференциал иссиқлигини тўйиниш даражасининг ошиши билан 3 босқичга бўлиш мумкин.



15-расм. AgZSM цеолитида 303 К ҳароратда бензол адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (a) ва изотермаси (Δ -эксперимент қийматлари, \blacktriangle -МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б)

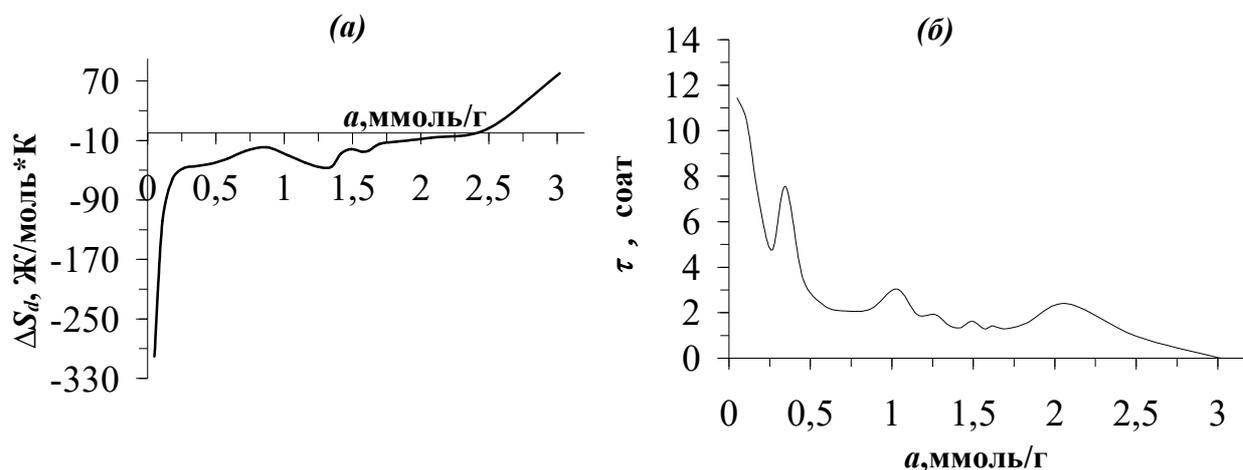
Адсорбциянинг бошланғич соҳасида AgZSM-5 цеолитида бензол адсорбциясининг дифференциал иссиқлиги 0,1 ммоль/г адсорбцияда ~200 кЖ/моль дан 120 кЖ/моль гача камаяди. 0,3 ммоль/г адсорбцияда иссиқлик 80 кЖ/моль гача камайиб биринчи координацион сферадаги дастлабки моно $1C_6H_6:Ag^+$ ион-молекуляр механизмни ҳосил қилади. Димер $2C_6H_6:Ag^+$ ва тример $3C_6H_6:Ag^+$ комплексларини ҳосил қилишда 0,9 ммоль/г адсорбцияда иссиқлиги деярли чизикли равишда 61 кЖ/моль гача камайиб биринчи координацион сферада сорбция жараёни тугайди. Сорбцион ҳажмнинг тўйиниши билан силикалит қисмда адсорбцион жараён давом этади, ҳамда иккита максимум ва иккита минумларни ҳосил қилиб 1,53 ммоль/г адсорбция қийматида дифференциал иссиқлик 54 кЖ/моль гача камаяди. Сўнг 2,76 ммоль/г адсорбция қийматида дифференциаль 54 кЖ/моль дан 40 кЖ/моль гача чизикли камайиб жараён тугайди. Дастлабки юқори энергетик босқичда бензол Ag^+ катиони билан π -комплексни шакллантиради ва бу комплекс тўғри ва синусоидал каналлар кесишмаларида локаллашуви кузатилади. Кейинги бензол молекулалари адсорбцияси цеолитнинг синусоидал (иккинчи босқич) ва тўғри (учинчи босқич) каналларда амалга ошади.

AgZSM-5 цеолитида бензол адсорбциясининг изотермаси 15(б) расмда келтирилган. Кичик тўйинишларда мувозанат босимлари $P/P^0=9,2 \cdot 10^{-5}$ гача етиб боради, бу эса адсорбцияда AgZSM-5 цеолитида бензол молекулалари мустаҳкам бўлганидан далолат беради.

AgZSM-5 цеолитида бензол адсорбциясининг изотермаси МХТНнинг уч ҳадли тенгламаси билан қайта тавсифланди:

$$a = 0,812 \exp[-(A/14,28)^{10}] + 1,428 \exp[-(A/6,06)^1] + 1,043 \exp[-(A/0,99)^2]$$

AgZSM-5 цеолитида бензол молекулалари адсорбциясининг молли дифференциал энтропияси ўзгариши (ΔS_d) билан боғлиқлиги 16 (а)-расмда келтирилган. Умумий жиҳатдан у суяқ бензол энтропиясидан пастда жойлашган бўлиб, бу цеолитдаги бензол молекулалари ҳаракатчанлиги чекланганлигини ифодалайди.



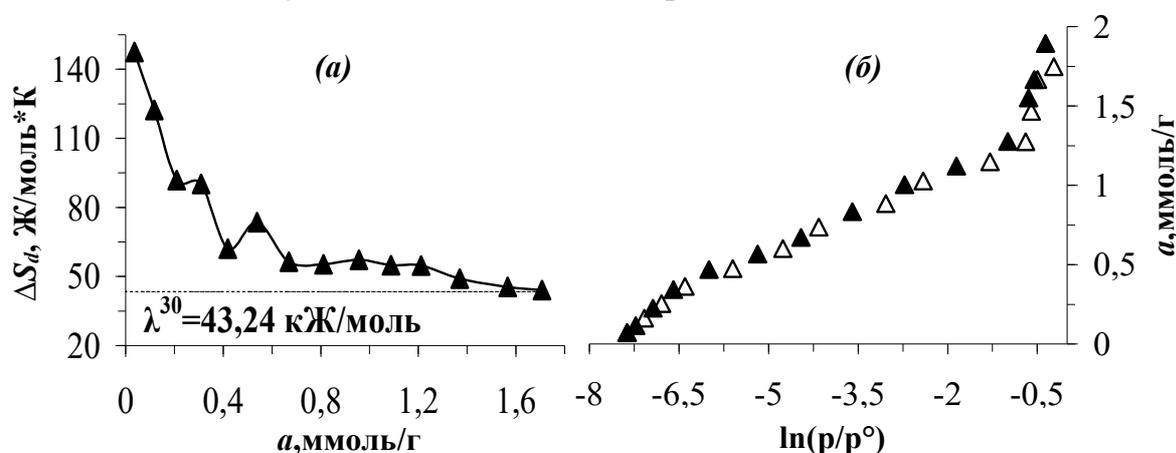
16-расм. AgZSM цеолитида 303 К ҳароратда бензол буғи адсорбцияси дифференциал энтропияси (а), мувозанат вақти (б)

Кичик тўйинишларда энтропия ўзгариши 0,05 ммоль/г адсорбцияда -334 Ж/К·моль га тенг. Бу тўйинишларда бензол молекулалари Ag^+ катионлари билан ўзаро кучли боғланган. 0,3 ммоль/г адсорбцияда энтропия -47 Ж/К·моль гача ортиб, 1:1 нисбатдаги мономер $1C_6H_6:Ag^+$ ион-молекуляр комплексни ҳосил қилади. Тўйинишни ортиши билан энтропия 0,9 ммоль/г адсорбция миқдорида -19 Ж/К·моль гача ортиб $3C_6H_6:Ag^+$ комплексини ҳосил қилиб биринчи координацион сферадаги сорбцион жараён тугайди. Кейинги бензол молекулалари цеолитнинг катионсиз қисми, яъни силикалитда адсорбцияланади.

Адсорбцион иссиқлик мувозанати ўрнатиш вақтини тўйинишга боғлиқлиги 16(б)-расмда келтирилган. Иссиқлик мувозанат ўрнатилиш вақти 11,5 соатдан бошланиб 0,3 ммоль/г 4,5 соатгача камаяди. Адсорбциянинг бу қиймати мономер ион-молекуляр комплексини ҳосил бўлишига мос келади. Кумуш катионларига дастлабки иккинчи бензол молекулаларининг адсорбцияланиши қийинлашади. Иссиқлик мувозанат вақти 7,5 гача кўтарилиб димер ион-молекуляр комплекс ҳосил бўлишида 0,6 ммоль/г адсорбция миқдорида 2,5 соатгача камаяди. Тример комплекс бўлишининг охириги қисмида иссиқлик мувозанати вақти иккинчи максимум (3 соат)дан ўтиб биринчи координацион сферада сорбцияланиш тугайди. Кейинги бензол молекулалари цеолитнинг силикалит қисмида адсорбцияланади.

17(а)-расмда AgZSM-5 цеолитида орто-ксилол адсорбциясининг дифференциал иссиқлиги келтирилган Юқори энергетик ҳудуд 0,3 ммоль/г гача

бўлади, бу эса AgZSM-5 нинг битта элементар ячейкасидаги катионлар микдорига тўла мос келади. Бу соҳада адсорбция дифференциал иссиқлиги 148 кЖ/моль дан 90 кЖ/моль гача камайиб 0,3 ммоль/г адсорбция микдорида биринчи координацион сферада поғонали 1:1 нисбатдаги мономер $1C_8H_{10}:Ag^+$ ион-молекуляр комплексини ҳосил қилади. Сорбцион ҳажмнинг тўйиниши билан 0,9 ммоль/г адсорбция микдорида дифференциал иссиқлик кескин равишда 65 кЖ/моль гача камайиб димер $2C_8H_{10}:Ag^+$ комплексини ҳосил қилиб орто-ксилол π -комплексларни шакллантиради. Димер комплексдан ҳосил бўлгандан сўнг иссиқлик 56 кЖ/моль гача камаяди. Демак, о-ксилол цеолитнинг кумуш катионлари билан 1:2 нисбатдаги ион-молекуляр механизм ҳосил қилиш билан биринчи координацион сферадаги сорбцион жараён тугайди. О-ксилолнинг қолган молекулалари цеолитнинг катионсиз қисми бўлган силикалитда адсорбцияланади.



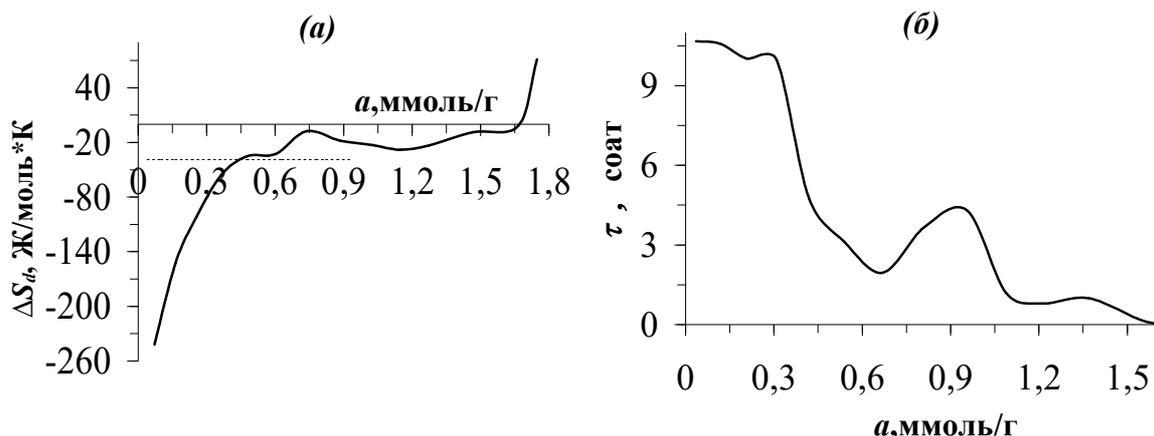
17-расм. AgZSM цеолитида 303 К ҳароратда орто-ксилол адсорбцияси дифференциал иссиқлиги (а) ва изотермаси (Δ-эксперимент қийматлари, ▲-МХТН тенгламаси орқали ҳисобланган қийматлар) (б)

17(б)-расмда кумуш катионли ZSM-5 цеолитларида логарифмик координаталарда орто-ксилол адсорбцияси изотермаси келтирилган. AgZSM-5 цеолитида орто-ксилол адсорбциясининг изотермаси уч ҳадли МХТН тенгламаси билан тўлиқ тавсифланади:

$$a=0,483\exp[-(A/17,74)^{15}]+0,701\exp[-(A/10,25)^3]+0,953\exp[-(A/1,68)^2]$$

17(б)-расмда AgZSM-5 цеолитида орто-ксилол дифференциал молли энтропияси ўзгаришининг адсорбция қийматлари билан боғлиқлиги кўрсатилган. Адсорбция энтропия ўзгариши ҳам 3 та тенг, 0,6 ммоль/г гача бўлган биринчи ҳудуд, 1,2 ммоль/г гача бўлган иккинчи ҳудуд ва 1,8 ммоль/г гача бўлган учинчи ҳудудларга бўлинган. Энтропия ўзгаришидаги экстримумлар адсорбция дифференциал иссиқлиги ва изотерма ўзгаришига тўла мос келади. Ҳосил бўлган ион-молекуляр комплекслардаги адсорбция микдори бир бирига тенг (0,3 ммоль/г ва 0,6 ммоль/г). 0,3 ммоль/г адсорбция қийматигача, яъни $1C_8H_{10}:Ag^+$ комплекс ҳосил бўлгунча энтропия ўзгариши минимум қийматидан кескин ортса, 0,6 ммоль/г адсорбциягача, яъни $2C_8H_{10}:Ag^+$ ион-молекуляр комплекс бўлишида энтропия нисбатан кам ўзгаради.

AgZSM-5 цеолитида орта-ксилол адсорбция миқдорининг адсорбция мувозанат вақтига боғлиқлиги 18(б)-расмда берилган бўлиб энергетик тавсифларга тўла мос келади. Бошланғич соҳада 0,07 ммоль/г адсорбция миқдорида мувозанат вақти 10,7 соатга, ~0,3 ммоль/г адсорбция миқдоригача адсорбция мувозанат вақтининг ўртача қиймати ~10 соатга тенг. Юқоридаги таҳлил каби цеолитнинг кимёвий таркибига асосан кумуш катионларининг миқдори 0,3 ммоль/г га тенг, яъни мономер $1C_8H_{10}:Ag^+$ ион-молекуляр механизм ҳосил бўлишидаги адсорбция мувозанат ўрнатилиш вақти ниҳоятда секин амалга ошади ва у ўртача ~10 соатга тенгдир.



18-расм. AgZSM цеолитида 303 К ҳароратда орто-ксилол адсорбцияси энтропияси (а), мувозанат вақти (б)

Адсорбат-адсорбент 1:1 нисбатдаги механизмдан сўнг адсорбция мувозанат вақти 0,6 ммоль/г адсорбция миқдорида 2 соатгача кескин камаяди. Кейинги орта-ксилол молекулаларининг адсорбция мувозанат вақти дастлаб 0,9 ммоль/г адсорбция миқдорида 4,5 соатгача ортади, 1,2 ммоль/г адсорбция миқдорида 50 минутгача камаяди. Кейинги орта-ксилол молекулаларининг сорбцион адсорбция мувозанат вақти деярли нолгача камайиб сорбцион жараён тугайди.

ХУЛОСА

Диссертация ишини бажариш доирасидаги тажрибада олинган турли катионли ZSM-5 русумдаги цеолитларда ҳар хил табиатдаги молекулалар адсорбциясининг асосий термодинамик тавсифлари тадқиқот натижаларидан қуйидаги хулосаларга эришилди:

1. NH_4ZSM-5 цеолитида аммоний катионлари водород сульфид молекулалари билан гептамер $7H_2S:NH_4^+$, метилмеркаптан молекулалари билан тетрамер $4CH_3SH:NH_4^+$ ион-молекуляр механизм ҳосил қилиши асосланди.

2. Триэтиламин молекулаларининг NH_4ZSM-5 цеолити сиртидаги адсорбция иссиқлиги аммоний катионлари миқдorigа боғлиқлиги (4N:M) аниқланди.

3. Сув молекулалари AgZSM-5 цеолитининг I координацион сферасида Ag^+ катионлари билан наномер $9H_2O:Ag^+$, юқори сорбцион энтальпия қиймати тетрамер $4H_2O:Ag^+$ ион-молекуляр комплексга мос келиши ва

цеолитнинг ҳар бир элементар ячейкадаги катионларга ўртача $15\text{H}_2\text{O}/\text{э.я.}$ адсорбцияланши, сув молекулалари AgZSM-5 цеолитининг $\sim 0,0963 \text{ см}^3/\text{г}$ сорбцион ҳажмини эгаллаб $\sim 56,3\%$ ни ташкил этиши асосланди;

4. AgZSM-5 цеолитида н-гексан молекулалари кумуш катионлари билан пентамер $5\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$ ион-молекуляр комплекс ҳосил қилиши исботланди.

5. н-гексан цеолитнинг биринчи координацион сферада адсорбция жараёни секинлашган ҳолатда бўлиши, ҳамда н-гексан молекулалари AgZSM-5 цеолитининг $0,192 \text{ см}^3/\text{г}$, яъни жами сорбцион ҳажмининг $\sim 100\%$ ни тўлдириши ва адсорбцион ҳажмда аморф фаза йўқлиги асосланди.

6. AgZSM-5 цеолитида метанол ва этанол молекулалари адсорбция иссиқлиги поғанасимон ўзгариши, кумуш катионлари билан мос равишда пентамер ва тетрамер ($4\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}:\text{Ag}^+$) комплекс ҳосил қилиши, шунингдек спирт молекулалари цеолитнинг $\sim 93\%$ ҳажмини тўлдириши аниқланди. Метил ва этил спиртларининг адсорбция дифференциаль иссиқлик графиги бир-бирига ўзаро мослигини кўрсатди.

7. AgZSM-5 цеолити каналлар кесиммасининг фаол марказидаги кумуш катионлари бензол молекулалари билан тример $3\text{C}_6\text{H}_6:\text{Ag}^+$ комплекс (ҳар бир элементар ячейкада ўртача 5 та дан молекула) ҳосил қилиб, синусоидал ва тўғри каналларда $\sim 1 \text{ ммоль}/\text{г}$ дан бензол молекулалари адсорбцияланиши ва сорбцион ҳажмининг 87% га тўлдириши аниқланди.

8. AgZSM-5 цеолитида орто-ксилол димер $2\text{C}_8\text{H}_{10}:\text{Ag}^+$ комплекс ҳосил қилиши, билан цеолитнинг 72% ҳажмини тўлдириши исботланди.

9. Олиб борилган тадқиқод натижалари асосида синтез қилинган цеолит амалиётда «O'ZLITINEFTGAZ» АЖ да синовдан ўтган ва ижобий натижага эришилди. Олинган натижалар асосида келажакда турли соҳаларда, жумладан табиий газ маҳсулотларини қуритиш, тозалаш ва юқори самарали катализатор сифатида ишлатилишига ва маҳаллий хом ашёлардан цеолитлар олишда илмий асос бўлиб ҳизмат қилади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/29.08.2023.К/Т.66.02 ПРИ НАМАНГАН-
СКОМ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ПО ПРИ-
СУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ**

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

АБДУЛХАЕВ ТОЛИБЖОН ДОЛИМЖОНОВИЧ

**АДСОРБЦИОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИ-
КИ МИКРОПОРИСТЫХ ПЕНТАСИЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ, ПОЛУ-
ЧЕННЫЕ ИОНООБМЕННЫМ МЕТОДОМ В АММОНИЙНОЙ И СЕ-
РЕБРЯНОЙ ФОРМАХ**

02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия

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

Наманган – 2023

Тема диссертации докторской (DSc) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2023.3.DSc/K169.

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

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

Научный консультант:	Кулдашева Шахноза Абдулазизовна доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Боймирзаев Азамат Солиевич доктор химических наук, профессор Акбаров Хамдам Икрамович доктор химических наук, профессор Абдикамалова Азиза Бахтияровна доктор химических наук, старший научный сотрудник
Ведущая организация:	Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится «11» декабря 2023 года в «14⁰⁰» 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: (0569) 228-76-71, Факс: (0569) 228-76-71; e-mail: nei_info@edu.uz.)

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Наманганского инженерно-технологического института под регистрационным № 251 (160115, г. Наманган, ул. Косонсой, 7. Тел: (0569) 228-76-71, Факс: (0569) 228-76-71).

Автореферат диссертации разослан «28» ноября 2023 года.
(Реестр за № 7 от «28» ноябрь 2023 года).

О.К. Эргашев
Председатель научного совета по присуждению
ученой степени, д.х.н., проф.

Д.Ш. Шеркўзиев
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 к диссертации доктора философии (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире при получении соответствующего экологическому стандарту Евро-6 качественного топливного сырья, контролирующего и регулирующего количество вредных веществ в выхлопных газах, из года в год растёт спрос на разработку синтетических цеолитов с высокой сорбционной способностью. Эти цеолиты отличаются от других методов характером глубокой очистки первичного природного сырья, а именно природных топливных газов. В последние десятилетия сжигание огромного количества различных видов топлива, в частности активированный уголь, древесина, биогаз, а также природный газ, привело к увеличению количества углекислого газа в атмосфере, который является парниковым газом. Поэтому, синтез и производство обладающих высокой сорбционной способностью цеолитов и необходимых для очистки природных газов имеет большое значение.

Сегодня во всем мире ведутся многочисленные научные исследования по получению синтетических цеолитов, которые используются при очистке состава нефти и нефтепродуктов, природных газов от различных добавок, а также при их сушке. В этой связи, уделяется особое внимание предварительному отбору сырья, пригодного для синтеза цеолитов с высокими сорбционными свойствами, разработке технологии получения синтетического цеолита, изучению физических свойств, теоретических и практических аспектов физико-химических, энергетических особенностей синтезированных цеолитов, определению их каталитической активности, адсорбционных свойств и строения пор кристаллической структуры, количеству, силе и природе их активных центров, выявлению основных термодинамических характеристик различных адсорбционных сорбентов в полученных методом адсорбционного микрокалориметрического исследования цеолитах, а также определению механизмов сорбции.

Бурное развитие газовой и нефтехимической промышленности в нашей стране, создание новых видов производственных мощностей, приводит к расширению видов и объемов конкурентоспособной продукции. В результате этого достигнуты научные и практические результаты в области глубокой очистки природных газов и получения синтетических цеолитов. В третьем направлении стратегии развития Нового Узбекистана, направленной на дальнейшее развитие Республики Узбекистан, определены задачи «внедрение рыночных механизмов в сфере газоснабжения с гарантиями социальной защиты путем ускорения трансформационных процессов в нефтегазовой сфере»³. В связи с этим, на сегодняшний день имеет большое значение получение синтетических цеолитов с высокоэффективными адсорбционными свойствами и использование их при глубокой очистке природных газов.

Данная диссертационная работа служит для реализации задач, обозначенных в указах Президента Республики Узбекистан №УП-4805 от 21 авгу-

³Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года УП-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

ста 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям химия и биология», №УП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», №УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» и иных нормативно-правовых актах, касающихся данной отрасли.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики VII «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации.⁴

Исследования, направленные на расширение ассортимента синтетических цеолитов с высокой адсорбционной и каталитической активностью, изучению, улучшению и усовершенствованию их адсорбционных и каталитических свойств, проводятся в ведущих международных научных центрах и высших учебных заведениях мира, в частности, Institute for Mineralogy - Leibniz University Hannover (Германия), Ишимбайский химический завод специализированных катализаторов (Россия), Институт International Neutron Centre ILL (Гренобль, Франция), The Institute of Chemical Technology (Испания), IFR-ILL (Гренобль, Франция), Международный центр нейтронных исследований (Россия), Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина (Россия), Институт химической физики (Китай).

В ходе мировых исследований по синтезу и применению цеолитов в их производстве был получен ряд результатов, в том числе следующие научные результаты: синтезированы цеолиты с дополнительными макропорами (ITQ-37) (The Institute of Chemical Technology, Испания); из углеродных субстратов AP-B, АГН-2, АРТ-1, БАУ и МеКС созданы цеолиты с металлоорганической каркасной структурой (Институт физической химии и электрохимии, Россия); получены высокодисперсные синтетические цеолиты типа А ($(Li^+)_4(H_2O)_4[Al_4Si_4O_{16}]-ABW$) простыми способами из доступных и сравнительно дешевых сырьевых ресурсов (Институт физики и органической химии, Грузия); разработана технология получения сорбционного материала на основе аморфного фосфата титана TiP (Институт технологии и химии минеральных продуктов и редких элементов, Россия).

В мире, в ряду с лабораторными экспериментальными работами по синтезу различных типов цеолитов и улучшению их состава, ведутся научные исследования в приоритетных областях. В частности, изменения их адсорбционных и каталитических свойств и введение органических групп в состав цеолитов для изменения степени их гидрофобности; металлоорганический каркас (MOF) - синтез новых материалов с уникальными свойствами; создание технологии получения адсорбентов без использования органических

⁴ Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи:

SDA, таких как Бета, А, X, Y, ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-34, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-39 и RUB-13; синтез новых цеолитных материалов марки SIZ-1, SIZ-2, SIZ-3, SIZ-4, SIZ-5 с использованием ионных жидкостей.

Степень изученности проблемы. Зарубежным ученым М.М.Дубининым разработан микрокалориметрический метод исследования процессов сорбции. Значения изотерм, вытекающих из закона инвариантности процесса адсорбции к температуре, полученных при различных температурах с помощью теории объемного заполнения микропор, были сравнены с результатами, полученными А.Исирияном, Н.Регентом и Г.У.Рахматкариевым методом микрокалориметрии.

С использованием адсорбционных калориметрических методов J.C.Moise, J.P.Bellat, A.Methiviers изучили дифференциальную теплоту адсорбции воды и долю адсорбции до среднего насыщения на цеолитах А, X и Y, а авторы Н.Н.Авгуль, А.В.Киселев, Я.В.Мирский, М.В.Сердобов на цеолитах NaA. Г.Г.К.Хомеритакис и G.Tsapatsis гравиметрическим и калориметрическими методами изучили адсорбцию ксилола в цеолитах ZSM-5. Bas Delphine, Goursot Annick, Weber Jacques и Wesolowski Tomas определили механизм адсорбции карбонат ангидрида в цеолите ZSM-5. Zhenhao Wena, Daqiang Yanga, Xuan Hea, Yunsheng Lia, Xuedong Zhu определили физические и химические свойства адсорбции бензола в цеолите ZSM-5. Wacław Makowski хроматографическим методом изучил адсорбцию n-алканов в цеолите ZSM-5 с высоким содержанием кремния.

В нашей стране, представители научной школы академика К.С.Ахмедова, такие учёные как Э.А.Арипов, А.А.Агзамходжаев, С.С.Хамраев, С.З.Муминов, С.А.Абдурахимов, С.Н.Аминов, У.К.Ахмедов, Х.И.Акбаров, Г.Р.Нарметова, И.Д.Эшметов, Д.С.Салиханова, Ш.А.Кулдашева, Д.Ж.Джумаева и другие на высоковакуумной конструкции Мак-Бен-Бакра изучали изотермы адсорбции и энергетику различных веществ на образцах образцах угля, природных, минеральных и синтетических сорбентов. Г.У.Рахматкариев и представители научной школы под его руководством, такие как Х.Р.Жалалов, Т.Рахматуллаева, О.К.Эргашев, Ф.Г.Рахматкариева, Х.Н.Бахронов, Э.Б.Абдурахманов, Й.Ю.Якубов и другие, с использованием высоковакуумной адсорбционно-калориметрической установки, изучали сорбционные свойства цеолитов типа А, X, Y и MFI, глинистых минералов, аэросила, мусковита, силикагеля, рутила и других, в частности, дифференциальную энтальпию, изотерму, время теплового равновесия и энтропию адсорбции и десорбции этих адсорбентов.

Как показал анализ литературы, недостаточно изучены механизм процессов адсорбции ароматических, n-алканов, спиртов, полярных и неполярных молекул в цеолитах типа ZSM-5 с катионом аммония и серебра, а также их термодинамические свойства, и сведения о них практически отсутствуют. Кроме этого, процесс адсорбции в основном исследовался рентгеновскими, хроматографическими, спектроскопическими методами,

при этом очень мало данных о научно-исследовательских работах с микрокалориметрическим методом, в которой изучается непосредственное изменение энтальпии.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии по теме фундаментального проекта № ФА-Ф-7-010 «Энергетика, строение и локализация внедрешеточных ион-молекулярных кластеров в наноструктурированных цеолитах типа фожазит», а также ФА-Ф7-012 «Синтез новых смешанных лигандных координационных соединений ряда полифункциональных металлов, специфика их строения, реакционная способность и научные основы биологических свойств».

Целью исследования является установление основных термодинамических свойств, изотермы и механизмов адсорбции молекул различной природы на цеолитах типа NH_4^+ и AgZSM-5.

Задачи исследования:

изучение основных термодинамических свойств и изотерм адсорбции сероводорода, метилмеркаптана, триэтиламина, воды, н-гексана, метилового и этилового спиртов, бензола и орто-ксилола на цеолитах $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ и AgZSM-5, а также и степени объемного насыщения пор цеолита с помощью высоковакуумного адсорбционно-калориметрического оборудования;

определение структуры и количества ионно-молекулярных комплексов при адсорбции молекул различной природы при температуре 303 К;

определение состояния, конформации и локализации ионно-молекулярных комплексов на матрице кристаллической решетки цеолита;

исследование изотерм адсорбции, а также их повторное описание с помощью уравнений теории объемного заполнения мезопор (ТОЗМ).

Объектом исследования являются синтетические цеолиты NH_4^+ и AgZSM-5, элементарная ячейка которых составила: $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ – $(\text{NH}_4^+)_{1,65}[(\text{AlO}_2)_{1,65}(\text{SiO}_2)_{94,65}]$; AgZSM-5 – $\text{Ag}_{1,72}[(\text{SiO}_2)_{98,3}(\text{AlO}_2)_{1,72}]$, при количестве катионов в нем – 0,298 ммоль/г аммония, и 0,302 ммоль/г катионов серебра, а в качестве адсорбатов были изучены вода, сероводород, н-гексан, метиловый и этиловый спирты, бензол, ортоксилол, метилмеркаптан и триэтиламин.

Предметом исследования было изучение химической модификации, физико-химических свойств, сорбции, хемосорбции, десорбции, состояния ионно-молекулярных комплексов в матрице систем, локализации, дифференциальной теплоты, изотермы, изменения энтропии и термокинетики.

Методы исследования. При выполнении диссертационной работы были использованы химические, физико-химические, микрокалориметрические методы, метод дифференциально-термокинетического анализа, а также метод сравнительного анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

получены основные термодинамические характеристики (ΔH , ΔG и ΔS) и изотерма адсорбции сероводорода, метилмеркаптана, триэтиламина на цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, и н-гексана, метанола, этанола, бензола, ортоксилла на цеолите AgZSM-5 , а также обоснованы изотермы адсорбции на основе математических уравнений теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ);

выявлена взаимосвязь сорбционных и основных термодинамических характеристик цеолита ZSM-5 с типом катиона и адсорбата;

доказано, что в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ молекулы сероводорода с катионами аммония образуют гептамерный ионно-молекулярный комплекс в виде $7\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_4^+$ и на каждый катион элементарной ячейки в среднем приходится $12\text{H}_2\text{S}/\text{э.я.}$;

обнаружено, что изменение дифференциальной теплоты адсорбции молекул триэтиламина в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ зависит от количества катиона аммония ($0,3$ ммоль/г) в составе цеолите;

доказано, что катионы Ag^+ с молекулами воды соответствуют наночастице $9\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}^+$, значение высокой энтальпии сорбции соответствует тетрамерному ионно-молекулярному комплексу $4\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}^+$, и в каждый катион элементарной ячейки в среднем приходится $15\text{H}_2\text{O}/\text{э.я.}$;

молекулы метанола и этанола с катионами серебра образуют пентамерные - $5\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ag}^+$ ($8,5$ CH_3OH /э.я.) и тетрамерные- $4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Ag}^+$ ($7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{э.я.}$) ионно-молекулярные комплексы;

доказано, что н-гексан с катионами серебра образует пентамерный комплекс $5\text{C}_6\text{H}_{12}/\text{Ag}^+$, максимальные значения изотерма адсорбции и основных термодинамических характеристик (ΔH , ΔG и ΔS) соответствуют адсорбции до $1,5$ ммоль/г связи молекула/катион;

молекулы бензола с катионами серебра цеолита ZSM-5 образует тримерный $3\text{C}_6\text{H}_6/\text{Ag}^+$ ($5\text{C}_6\text{H}_6/\text{э.я.}$) ионно-молекулярный комплекс;

доказано, что молекулы о-ксилла с катионами серебра образуют димерный $2\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{Ag}^+$ ($3,5\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{э.я.}$) комплекс, а также моно $1\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{Ag}^+$ комплекс адсорбируется с высоким энергетическим значением 90 кДж/моль.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

Синтез эффективных цеолитов нового поколения на основе результатов основных термодинамических характеристик, теплового эффекта и изотермы адсорбции молекул сероводорода, метилмеркаптана, триэтиламина, метилового и этилового спирта, н-гексана, воды, бензола и ортоксилла в цеолите ZSM-5 ;

В комплексной аналитической лаборатории физико-химических исследований АО «O'ZLITINEFTGAZ» обоснованы возможности извлечения природных газов из сульфидных и нитридных соединений, а также воды и углеводородов в процессе адсорбции.

Достоверность результатов исследования. Применение современных методов обосновывается соответствием результатов, полученных на основе анализа, теоретическим данным, публикацией полученных на их основе результатов в ведущих научных изданиях, признанием их научным сообществом, а также реализацией государственных практических проектов, утвер-

ждением компетентными государственными органами практических результатов диссертационного исследования и внедрением их в практику.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что осуществлённые адсорбционно-калориметрического исследования необходима для теоретического развития получения изотерм при произвольных температурах из физических значений адсорбции, полученных при той же температуре, а также познания основных термодинамических функций исследуемых систем, которые необходимы для практического расчета на различных аппаратах и процессах.

Практическая значимость результатов исследований заключается в изучении полного механизма адсорбции различных молекул на адсорбентах от начальной области до давления насыщения и изучении ионно-молекулярных комплексов, образованных молекулами с катионами в активных центрах, что служит для получения и применение новых цеолитов. Полученные результаты могут быть использованы в спецкурсах по физике и коллоидной химии для магистрантов вузов. Изучаемые адсорбенты используются при очистке и сушке бензина и дизельного топлива от органических соединений, соединений азота, а также соединений серы; при очистке технических стоков на предприятиях. Полученные данные станут основой для получения синтетических цеолитов из местного сырья с молекулярными ситами с различным активным центром.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов, проведенных по основной термодинамической характеристике адсорбции (ΔH , ΔG и ΔS) с помощью высоковакуумного адсорбционного калориметрического оборудования:

очистка газа от воды аналогами цеолита AgZSM-5 внедрена в практику АО «O'ZLITINEFTGAZ (справка АО «Ўзбекнефтгаз» №05-18-8/623 от 7 августа 2023 года). В результате, это позволило снизить уровень очистки газа от молекул воды, с 2,9 мг/л до 1,21 мг/л;

очистка газа от молекул метилмеркаптана аналогами цеолита AgZSM-5 внедрена в практику АО «O'ZLITINEFTGAZ (справка АО «Ўзбекнефтгаз» №05-18-8/623 от 7 августа 2023 года). В результате, это позволило снизить степень очистки от молекул метилмеркаптана, содержащихся в газе с 0,8954 мг/л до 0,00022 мг/л;

очистка газа от соединений серы аналогами цеолита AgZSM-5 внедрена в практику АО «O'ZLITINEFTGAZ (справка АО «Ўзбекнефтгаз» №05-18-8/623 от 7 августа 2023 года). В результате, это позволило снизить уровень очистки от сероводорода, содержащихся в газе, с 2,9 мг/л до 0,0032 мг/л;

аналоги цеолитов ZSM-5 внедрены в практику для очистки дополнительных сероводородных и метил сульфидных соединений, а также метилмеркаптана и этилмеркаптана, содержащихся в исходящих нефтепродуктах ООО «Ферганский НКИЗ» (справка ООО «Ферганский НПЗ» №01-02/2000 от 4 сентября 2023 года). В результате, это позволило очистить нефть от моле-

кул сероводорода до 98% и от молекул метил меркаптана и этил меркаптана до 93%.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены на 8 международных, из них 2 в базе Scopus, и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 25 научных работ, из них 1 монография, 13 научных статей, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, в том числе 8 в республиканских и 5 в зарубежных журналах, из них 1 в базе Web of Science.

Объем и структура диссертации. Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 194 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность проведенных исследований, охарактеризованы цель и задачи, объект и предмет исследований, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты, раскрыты научная и практическая значимость полученных результатов, приведены данные по внедрению в практику результатов исследования, опубликованным работам и о структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Структура и сорбционные свойства цеолитов марки MFI**» представлены сведения о детальной структуре синтетических цеолитов, а именно, о количестве и расположении катионов в их суперпространствах и активных центрах, которые ученые всего мира определили различными методами. Кроме этого, в данной главе представлены особенности синтетических цеолитов, химическом составе поверхностей, микроструктуре твердых фаз и их адсорбции активными центрами.

Во второй главе диссертации «**Получение NH_4^+ и Ag^+ катионных ZSM-5 цеолитов, основные термодинамические характеристики адсорбции сульфидных и нитридных соединений на цеолите $\text{NH}_4^+\text{ZSM-5}$** » подробно описаны получение AgZSM-5 , изотермы, дифференциальная теплота (Q_d), энтропия (S_d) и термокинетика (τ) адсорбции H_2S , CH_3SH и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ на цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$.

Получение AgZSM-5 методом ионного обмена заключается в процессе введения Ag^+ , содержащего AgNO_3 , во внутренние поры цеолита. В закрытый контейнер помещают 1,0 г цеолита NaZSM-5 и 100 мл 0,1 м AgNO_3 и при комнатной температуре перемешивают в течение 24 часов при 2400 об/мин. После 24-часового процесса ионного обмена, для удаления избытка раствора AgNO_3 , его промывают дистиллированной водой в течение 5 минут при 3800 об/мин с помощью центробежной силы. Отделяют надосадочную

смесь и чтобы удалить весь избыток AgNO_3 из AgZSM-5 еще три раза промывают дистиллированной водой. Затем цеолит для удаления влаги сушат в печи при температуре 110°C .

Дифференциальная теплоты адсорбции H_2S в $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ показана на рисунке 1(а). График теплоты адсорбции можно разделить на 3 части. Величина адсорбции в экстремумах, образующихся в первых двух частях, состоящих из связей катион-адсорбат, изменяется в зависимости от количества катионов в цеолите (0,302 ммоль/г). Величина адсорбции в крайностях, образующихся в первых 2-х частях, состоящих из связей катион-адсорбат, равна значению количества катионов в цеолите (0,302 ммоль/г), умноженному на целое число.

Начальная теплота адсорбции молекул H_2S в $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ составляет 80,5 кДж/моль. При насыщении цеолита энтальпия снижается до 45 кДж/моль, а затем до величины адсорбции 0,3 ммоль/г она не изменяется. Количество NH_4^+ в $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ составляет 0,298 ммоль/г. Значит, при 0,298 ммоль/г адсорбции H_2S и NH_4^+ образуется моно $1\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, при 0,6 ммоль/г теплота увеличивается до 60 кДж/моль и образуется $2\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, при 0,9 ммоль/г снижается до 45,5 кДж/моль и образуется $3\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, при адсорбция 1,2 ммоль/г и 51 кДж/моль теплоты образуется $4\text{H}_2\text{S}:\text{Ag}^+$, при 1,5 ммоль/г и 53 кДж/моль - $5\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, при 1,8 ммоль/г и 45,9 кДж/моль - $6\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, при 40 кДж/моль и 2,1 ммоль/г – образуется комплекс $7\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, и таким образом заканчивается ионно-молекулярный механизм NH_4^+ и H_2S . 70% общей адсорбции приходится на адсорбцию в катионе. Последующие молекулы H_2S адсорбируются на бескатионной, т.е. силикалитной части цеолита.

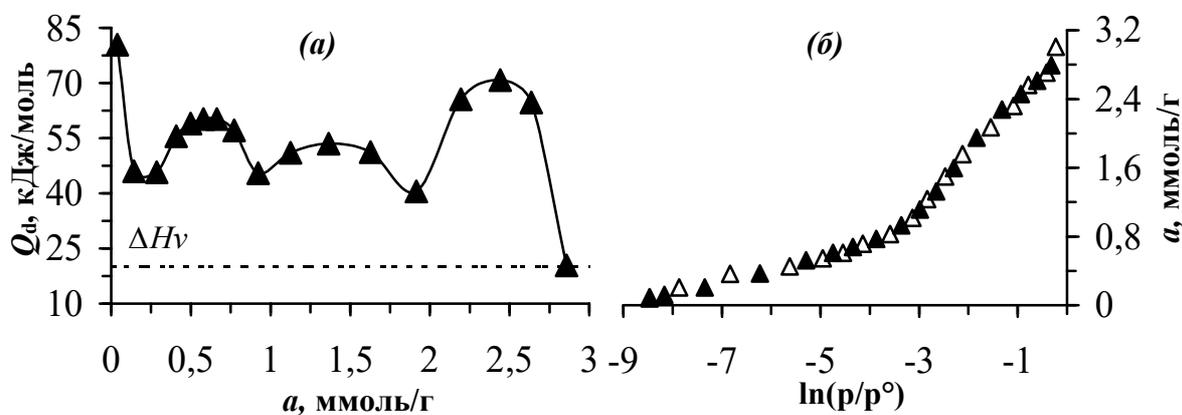


Рисунок 1. Дифференциальные теплоты (а) и изотермы (Δ -экспериментальные значения, \blacktriangle -значения, вычисленные с уравнением ТОЗМ) (б) адсорбции молекул сероводорода на цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ при температуре 303 К

На рисунке 1(б) показано, что изотерма адсорбции H_2S является волнообразной в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$. При низких давлениях молекулы H_2S сильно взаимодействуют с катионом NH_4^+ в каналах цеолита.

Изотерма адсорбции H_2S в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a=0,9\exp[A/16,25]^3+1,55\exp[A/6,33]^3+0,71\exp[A/1,10]^1$$

В начальной области адсорбции (рисунок 2а) энтропия начинается с 59 Дж/К моль и при адсорбции 0,3 ммоль/г увеличивается до 3 Дж/К·моль - $1\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, при снижении энтропии до 82 Дж/К·моль и при 0,6 ммоль/г - $2\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, при энтропии -50 Дж/К·моль и адсорбции 0,9 ммоль/г, -70 Дж/К·моль и 1,2 ммоль/г, -73 Дж/К·моль и 1,5 ммоль/г, -52 Дж/К·моль и 1,8 ммоль/г, -85 Дж/К·моль энтропия и 2,1 ммоль/г адсорбции последовательно образуются ионно-молекулярные механизмы тримера $3\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, тетрамера $4\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, пентамера $5\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, гексамера $6\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$ и гектамера $7\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$.

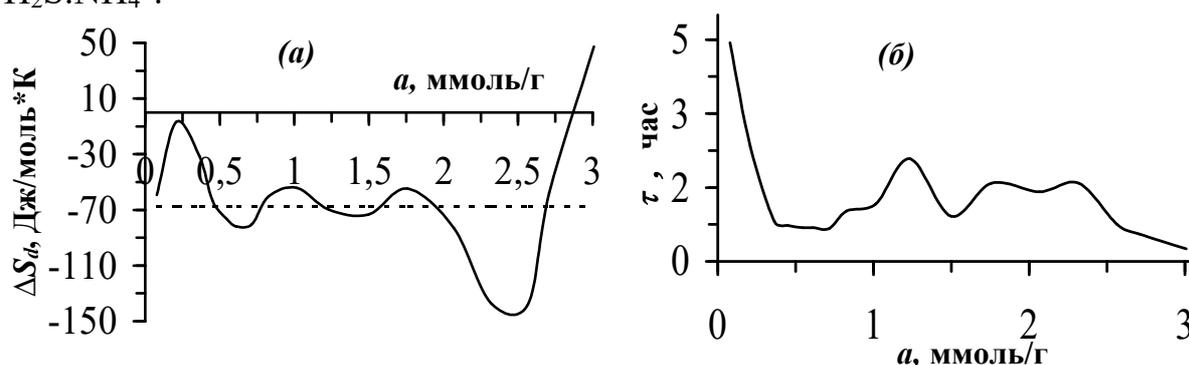


Рисунок 2. Энтропия адсорбции (а), термокинетика (б) молекулы сероводорода при температуре 303 К в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$

На рисунке 2(б) показано время термокинетического равновесия H_2S в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$. В начальной области начинается 4,5 часов и при 0,3 ммоль/г резко снижаясь до 1 часа - $1\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, при последующей адсорбции H_2S время равновесия уменьшается до 40 минут с образованием комплекса $2\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$ при 0,6 ммоль/г. При образовании $3\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$ (при 0,9 ммоль/г да) время достижения равновесия увеличивается до 1 часа. При адсорбции 1,2 ммоль/г время равновесия увеличивается до 2 часов и достигает максимума - $4\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, при адсорбции 1,5 ммоль/г время равновесия уменьшается до 1 часа и с минимумом образует $5\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, при 1,8 ммоль/г увеличивается до 1,7 часов и образует $6\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, при адсорбции 2,1 ммоль/г и времени равновесия 1,5 часов образуются ионно-молекулярные механизмы $7\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$.

Теплота адсорбции CH_3SH в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ показана на рисунке 3(а). Высокие теплоты в начальной области являются результатом адсорбции молекул CH_3SH с NH_4^+ на пересечении прямых и синусоидальных каналов.

В цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ первичные молекулы CH_3SH при адсорбции 0,05 ммоль/г дифференциальная теплота составляет 36,5 кДж/моль. В соответствии с насыщением при 0,3 ммоль/г резко снижается до 25 кДж/моль и NH_4^+ и CH_3SH образует $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$, с увеличением теплоты до 1,5 кДж/моль при 0,6 ммоль/г образуется $2\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$, при 25 кДж/моль теплоты и 0,9 ммоль/г образуется $3\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$, при 24 кДж/моль энтальпии и адсорбции 1,2 ммоль/г образуется комплекс $4\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$, и таким образом процесс сорбции в 1-координационной сфере завершается. Частичное увеличение дифференциальной теплоты до 1,5 кДж/моль адсорбция молекул CH_3SH продолжает сорбироваться в 2-координационной сфере, т.е. в бескатионной

силикалитовой части цеолита. Общая величина адсорбции составляет 1,8 ммоль/г.

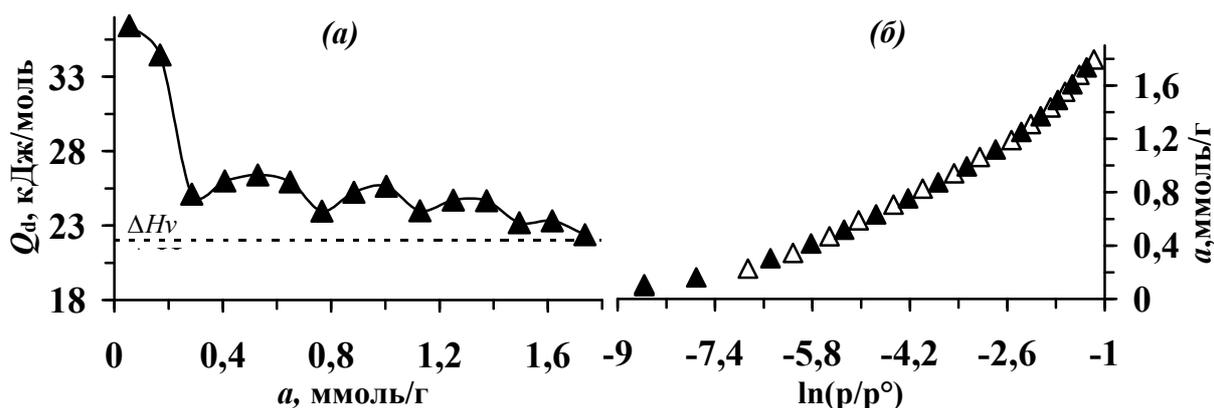


Рисунок 3. Дифференциальные теплоты (а) и изотермы (Δ -экспериментальные значения, \blacktriangle -значения, рассчитанные по уравнению ТОЗМ) (б) адсорбции молекулы метилмеркаптана в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ при 303 К

На рисунке 3(б) представлена изотерма адсорбции молекул CH_3SH в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, которая подтверждает энергетические данные. Изотерма начиная с $P/P_s=0,00105$ ($P=1,6$ мм.рт.ст.) и 0,23 ммоль/г линейно меняется по направлению к оси абсцисс до $P/P_s=0,08$ ($P=120,5$ мм.рт.ст.) и 1,2 ммоль/г. Это значение подтверждает образование ионно-молекулярного комплекса тетра $4\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$. После значения адсорбции 1,2 ммоль/г сорбция продолжается на 2-координационной сфере и снова линейно изменяется до крутой вершины с частичным изгибом изотермы. Изотерма адсорбции метилмеркаптана в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ полностью описывается двухчленным уравнением ТОЗМ:

$$a=1,46\exp[A/13,06]^2+0,757\exp[A/3,77]^2]$$

В начальной области насыщения при адсорбции 0,11 ммоль/г величина изменения энтропии составляет -115,5 Дж/моль·К (рисунок 4(а)).

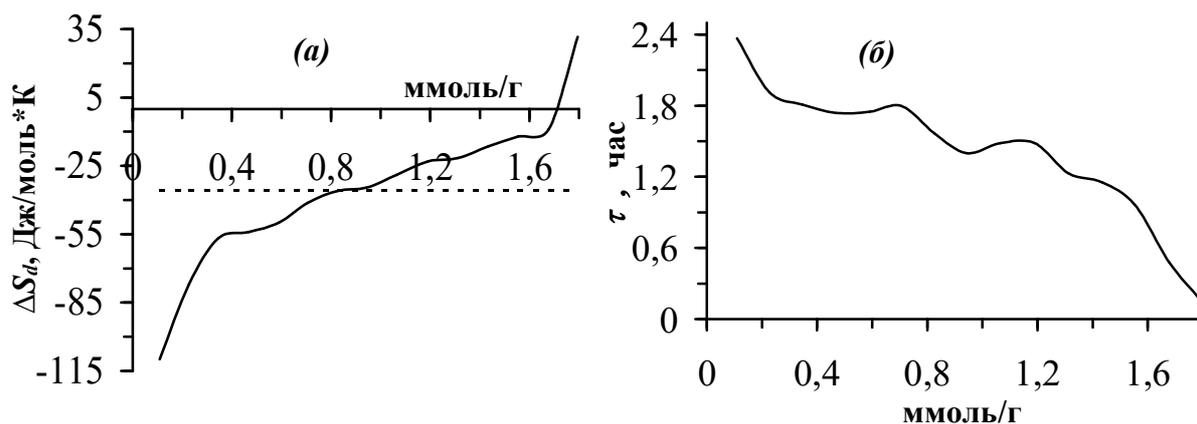


Рисунок 4. Энтропия (а) и время равновесия (б) адсорбции молекулы метилмеркаптана при температуре 303 К в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$

С увеличением насыщения энтропия резко возрастает до -62,6 Дж/моль·К при адсорбции 0,3 ммоль/г, как и в исходном соотношении 1:1 (молекула/ион) в первой координационной сфере, как дифференциальная теплота адсорбции образует ионно-молекулярный механизм мономера

$1\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$. Энтропия частично увеличивается на 7 Дж/моль·К (до -55,64 Дж/моль·К) и при 0,6 ммоль/г в адсорбции образует димер комплекса $2\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$, при увеличении от -55,64 Дж/моль·К до -41,3 Дж/моль·К при адсорбции 0,9 ммоль/г образуется тример $3\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$, при адсорбции 1,2 ммоль/г энтропия увеличивается до -29 Дж/моль·К и образует ионно-молекулярный механизм тетрамера $4\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$, и на первой координационной сфере адсорбция заканчивается, затем адсорбция начинается во 2-координационной сфере.

На графике 4(б) показан время установления адсорбционного равновесия адсорбции метилмеркаптана в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$. При низких насыщениях термокинетика сорбционного процесса достаточно медленное, и при количестве адсорбции 0,11 ммоль/г оно составляет 2,4 часа. При образовании мономерного комплекса время установления адсорбционного равновесия уменьшается до 1,8 часов, практически не изменяясь при образовании димерного комплекса. Частичное увеличение время установления адсорбционного равновесия при образовании тримерного комплекса, оно линейно уменьшается с 1,8 до 1,4 часов. При образовании тетрамерного комплекса процесс адсорбции на первой координационной сфере замедляется до 0,5 часов.

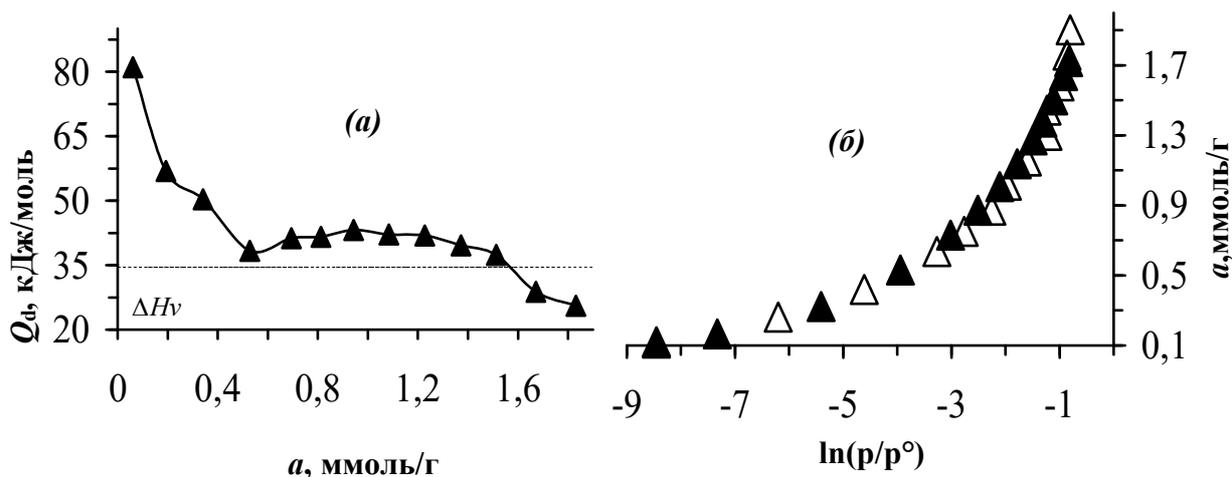


Рисунок 5. Дифференциальные теплоты (а) и изотермы (Δ - экспериментальные значения, \blacktriangle - значения, вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) адсорбции триэтиламина на цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ при температуре 303 К

Дифференциальные теплоты адсорбции триэтиламина в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ представлена на рисунке 5(а). Количество полной адсорбции триэтиламина в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ составляет 1,6 ммоль/г. Хотя молекулы триэтиламина адсорбируются на поверхности цеолита $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, на рисунке 5(а) видно влияние количества катионов в цеолите на значения дифференциальной теплоты. В исходной области на количество адсорбции 0,06 ммоль/г соответствует теплота 81 кДж/моль. В соответствии с насыщением сорбции дифференциальная теплота также снижается, при величине адсорбции 0,3 ммоль/г и теплоте 52 кДж/моль образуется ступень, при адсорбции 0,6 ммоль/г дифференциальная теплота снижается до 38 кДж/моль. При последующей адсорбции молекул триэтиламина дифференциальная теплота уве-

личивается на 5 кДж/моль, при 0,9 ммоль/г составляет 43 кДж/моль, при 1,2 ммоль/г - 41,8 кДж/моль и при 1,5 ммоль/г - 37,4 кДж/моль. Значит, дифференциальная теплота молекул триэтиламина при адсорбции цеолита на поверхностной части, в соответствии с корреляцией, меняется с количеством катионов в его составе (0,3 ммоль/г). После адсорбции 1,5 ммоль/г теплота снижается до теплоты конденсации триэтиламина.

Изотерма адсорбции триэтиламина проанализирована с использованием уравнения Ленгмюра (рис. 5(б)). При этом, ёмкость монослоя составляет $\alpha_m=0,02$ ммоль/г, а диапазон давления характеризуется энергетическим напором от 13,3 до 86,6 мм.рт.ст. Поэтому, каждая молекула триэтиламина имеет площадь $\omega_m=0,57$ нм², и удельная площадь поверхности цеолита NH₄ZSM-5 имеет площадь ~3,0 м²/г, которая образуется в результате адсорбции триэтиламина.

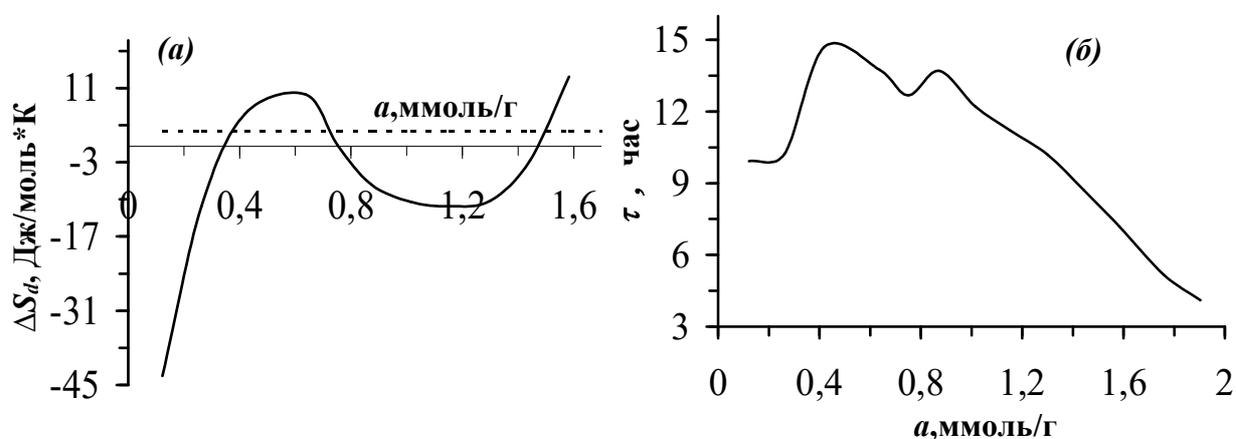


Рисунок 6. Энтропия (а) и время равновесия (б) адсорбции триэтиламина при температуре 303 К в цеолите NH₄ZSM-5

На рисунке 6(а) показано изменение энтропии адсорбции молекул триэтиламина в цеолите NH₄ZSM-5. Изменение энтропии имеет волнообразный характер, и образующийся на поверхности цеолита механизм сорбции соответствует дифференциальному изменению теплоты. В начальной области энтропия равна -50 Дж/моль·К, с увеличением насыщения оно резко увеличивается и при количестве адсорбции 0,6 ммоль/г достигает максимального значения 4 Дж/моль·К. При адсорбции 1,2 ммоль/г энтропия уменьшается до -18 Дж/моль·К, затем линейно снижается до 6 Дж/моль·К при адсорбции 1,6 ммоль/г. Энтропия имеет два минимальных и два максимальных значения. Эти предельные значения варьируются в зависимости от количества катионов в цеолите, несмотря на то, что молекулы триэтиламина адсорбируются на поверхности цеолита. Среднее значение изменения энтропии составляет -15 Дж/моль·К, эта величина означает, что подвижность молекул триэтиламина достаточно ограничена.

На рисунке 6(б) представлено время установления адсорбционного равновесия триэтиламина в цеолите NH₄ZSM-5. Изменение время установления адсорбционного равновесия соответствует изменениям энергетических характеристик до адсорбции 1,2 ммоль/г.

В третьей главе диссертации «**Основные термодинамические характеристики адсорбции воды и н-гексана в цеолите AgZSM-5**» подробно описан анализ термодинамики адсорбции молекул воды и н-гексана в цеолите AgZSM-5.

На рисунке 7(а) показан график дифференциальной теплоты адсорбции воды в цеолите AgZSM-5. Дифференциальная теплота адсорбции в области малого насыщения равна ~ 124 кДж/моль. По мере увеличения степени адсорбции теплота начинает резко уменьшаться и при 0,3 ммоль/г составляет 78 кДж/моль, то есть, в первой координационной сфере образуется мономерный $1\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ ионно-молекулярный механизм в соотношении 1:1. При последующей адсорбции молекул воды за счет перераспределения молекул воды в катионах дифференциальная теплота сначала увеличивается с 78 кДж/моль до 82 кДж/моль, затем при образовании последовательных ионно-молекулярных комплексов димера $2\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ и тримера $3\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ дифференциальная теплота уменьшается до 68,5 кДж/моль. При образовании тетрамера $4\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ теплота адсорбции первоначально увеличивается до 69,5 кДж/моль и образует ступень, затем резко снижается до 56 кДж/моль. После образования комплекса $4\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ теплота адсорбции увеличивается на 2 кДж/моль. При значении энтальпии 53 кДж/моль при количестве адсорбции 1,52 ммоль/г образуется пентамер $5\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$, дифференциальная теплота увеличиваясь до 60 кДж/моль образует ступень и гексамер $6\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$, увеличиваясь до 65 кДж/моль образует гептамер $7\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$, теплота адсорбции снижаясь до 55 кДж/моль образует октамер $8\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$, энтальпия адсорбции увеличивается на 2 кДж/моль, а т.е., при значении 57 кДж/моль образуется ионно-молекулярный механизм наномера $9\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ и процесс адсорбции на первой координационной сфере заканчивается.

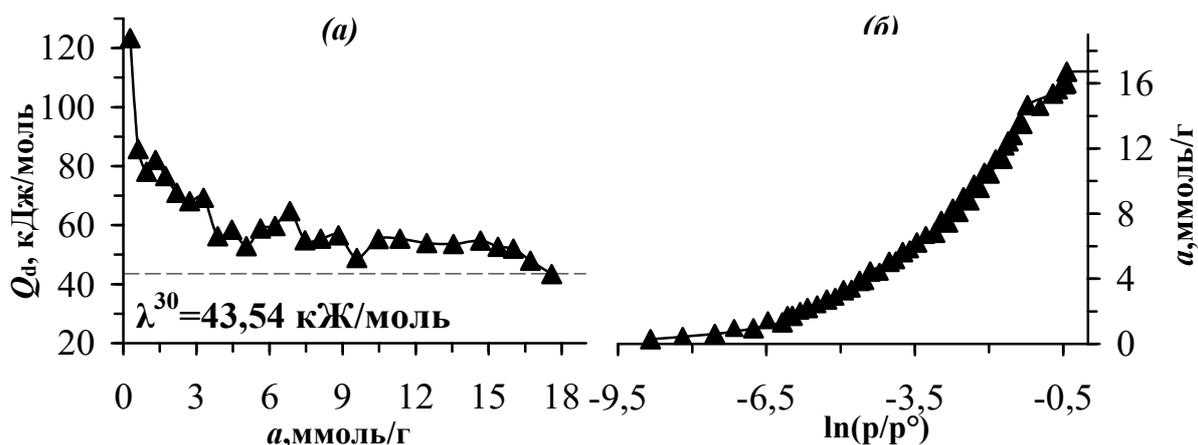


Рисунок 7. Дифференциальные теплоты (а) и изотермы (Δ - экспериментальные значения, \blacktriangle - значения, вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) адсорбции паров воды на цеолите AgZSM-5 при температуре 303 К

Каждая образованная ступень или экстремумы дифференциальной теплоты адсорбции соответствует прекращению образования одного ионно-молекулярного комплекса. Ионно-молекулярный комплекс $9\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ (2,74 ммоль/г) со своим объёмом может поместиться только на пересечении

прямого и синусоидального каналов цеолита. 18 атомов водорода и 9 атомов кислорода образуют кольцо по внешней окружности каждого катиона Ag^+ с центром в поперечном сечении каналов. Учитывая, что в одной элементарной ячейке цеолита содержится в среднем 1,72 катионов серебра, это означает, что на каждую элементарную ячейку цеолита содержится $\sim 16\text{H}_2\text{O}/\text{э.я.}$ молекул воды.

На рисунке 7(б) в полулогарифмических координатах представлена изотерма адсорбции воды в цеолите AgZSM-5, которая подтверждает энергетические данные. Изотерма адсорбции воды на цеолите AgZSM-5 также полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a=0,837\exp[-(A/16,84)^3]+4,153\exp[-(A/7,53)^2]+0,650\exp[-(A/0,39)^1]$$

Зависимость молярной дифференциальной энтропии (ΔS_a) адсорбции воды на цеолите AgZSM-5 от насыщения представлена на рис. 8, а (за нуль принята энтропия жидкой воды). В начальной области при увеличении количества адсорбции до 0,31 ммоль/г, резкое при изменении энтропии от -130 Дж/моль·К до -65 Дж/моль·К связано с образованием ионно-молекулярного комплекса мономера $1\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$. Далее энтропия меняется волнообразно, последовательно образуя ди-, три-, тетра-, -пента-, -гекса-, -гепта-, -окта и наномерные ($9\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$) ионно-молекулярные комплексы, и адсорбция в первой координационной сфере заканчивается. Среднее изменение энтропии составляет -21 Дж/моль·К и это показывает, что молекулы воды в цеолите AgZSM-5 образовали прочный ионно-молекулярный комплекс.

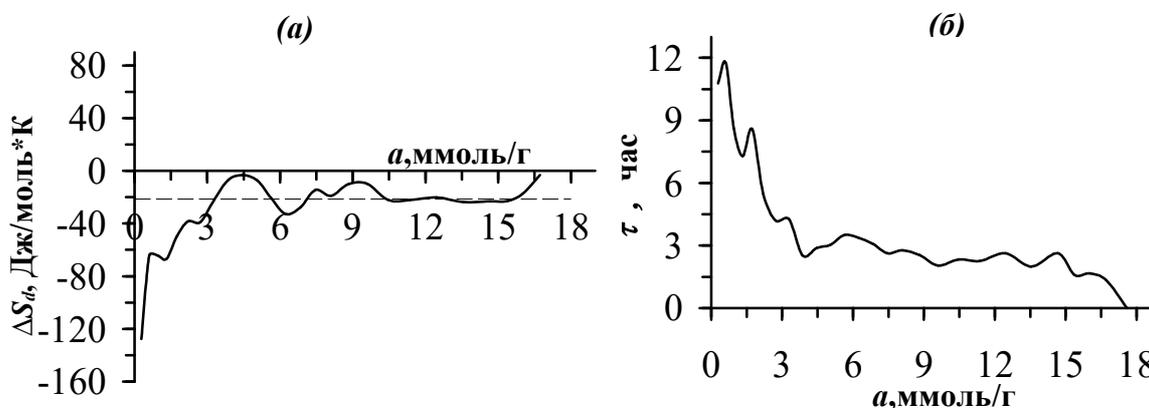


Рисунок 8. Энтропия (а) и термокинетика (б) адсорбции паров воды при температуре 303 К в цеолите AgZSM-5

В начальной области адсорбции время установления адсорбционного равновесия начинается с 11,8 часов и увеличивается до ~ 12 часов, затем уменьшается до 8,5 часов при образовании ионно-молекулярного комплекса $1\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ (рис. 8(б)). Затем образуется второй максимум и минимум, и в $2\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ комплексе термокинетика уменьшается до семи часов. В $3\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ комплексе время равновесия уменьшается до ~ 4 часов и в соответствии с дифференциальной теплотой образует ступень, при образовании механизма $4\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ оно уменьшается до 2,5 часов. При последующей адсорбции молекул воды термокинетика волнообразно изменяется. Вплоть до механизма сорбции $9\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$, изменение термокинетика полностью

соответствует изменениям дифференциальной теплоты и энтропии. В безкатионной части цеолита, то есть в прямом и синусоидальном каналах, время равновесия адсорбции в течение 2,5 часов волнообразно изменяется и в комплексе $18\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$ снижается почти до нуля.

Дифференциальная теплота адсорбции н-гексана на цеолите AgZSM-5 уменьшается от 93 кДж/моль при малых насыщениях (0,05 ммоль/г) до 88 кДж/моль при адсорбции 0,14 ммоль/г (рис. 9(а)), при количестве адсорбции 0,29 ммоль/г дифференциальная теплота увеличивается до ~90 кДж/моль, в первой координационной сфере цеолита в соотношении 1:1 (молекула/катион) с катионами серебра образует ионно-молекулярный комплекс мономера $1\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$. С повышением насыщения теплоты адсорбции при 0,46 ммоль/г оно составляет 85 кДж/моль. При образовании комплекса димера $2\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$, при адсорбции в количестве 0,6 ммоль/г, количество дифференциальной теплоты увеличивается до 89 кДж/моль. При количестве адсорбции 0,9 ммоль/г образуется тример $3\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$, при 1,2 ммоль/г количество теплоты тетрамера $4\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$ практически не изменяется, а при образовании комплекса пентамера $5\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$ при 1,5 ммоль/г дифференциальная теплота снижается до 68 кДж/моль.

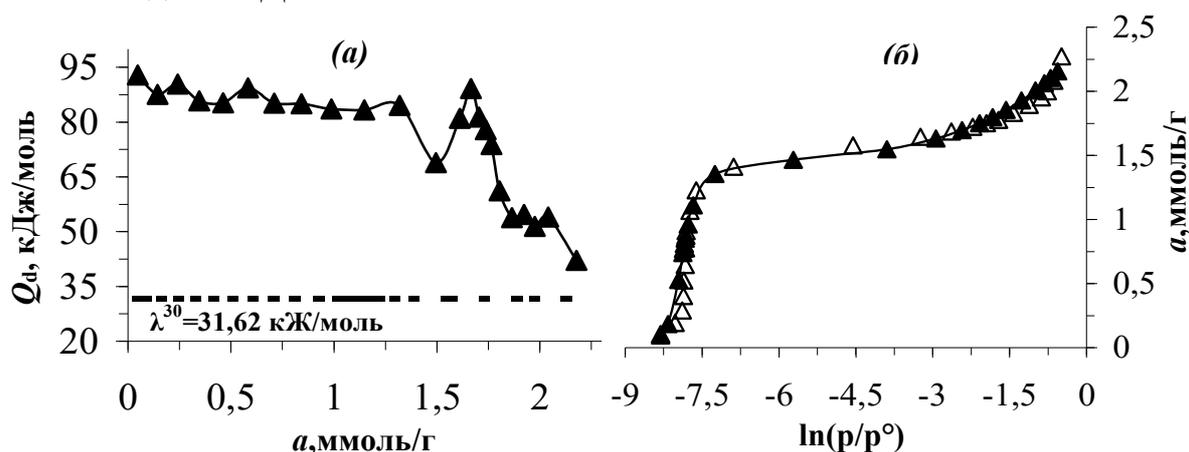


Рисунок 9. Дифференциальные теплоты (а) и изотермы (Δ- экспериментальные значения, ▲- значения, вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) адсорбции н-гексана на цеолите AgZSM-5 при температуре 303 К

Изотерма адсорбции н-гексана на цеолите AgZSM-5 в логарифмических координатах представлено на рис. 9(б). Изменение давления от начальной области адсорбции до 1,5 ммоль/г составляет 0,21% от экспериментально полученных 137 мм.рт.ст (до $0,046 \pm 0,3$ мм.рт.ст.). Изотерма адсорбции резко возрастает до 1,5 ммоль/г, а именно, катион серебра и н-гексан последовательно образуют моно-, димер-, тример-, тетрамер- и пентамер $5\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$ ионно-молекулярные комплексы. Изотерма адсорбции н-гексана на цеолите AgZSM-5 описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,679 \exp[-(A/20,23)^{20}] + 0,738 \exp[-(A/19,96)^{60}] + 0,992 \exp[-(A/4,83)^1]$$

Молярная дифференциальная энтропия адсорбции н-гексана в цеолите AgZSM-5 показана на рисунке 10(а). Изменение энтропии носит волнообразный характер, которая соответствует дифференциальной теплоте и изотерме

адсорбции. Изменение энтропии адсорбции начинается с -77 Дж/моль \cdot К ($0,3$ ммоль/г) и снижается до линейного -89 Дж/моль \cdot К. Это значение адсорбции соответствует мономеру $1C_6H_{14}:Ag^+$. Сорбционное насыщение и энтропия снижается до -125 Дж/моль \cdot К и при адсорбции $0,6$ ммоль/г образует молекулярный механизм димера $2C_6H_{14}:Ag^+$. Тетрамерный комплекс образуется при адсорбции $1,2$ ммоль/г и -135 Дж/моль \cdot К. Затем, при адсорбции $1,5$ ммоль/г, энтропия увеличивается до -50 Дж/моль \cdot К и образует ионно-молекулярный механизм пентамера $5C_6H_{14}:Ag^+$, который завершает сорбцию в первой координационной сфере.

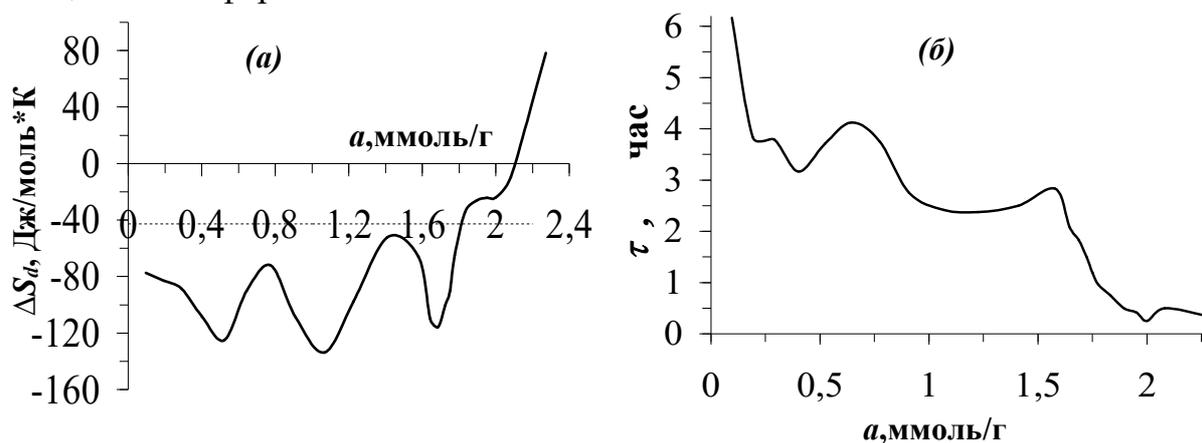


Рисунок 10. Энтропия (а) и время равновесия (б) адсорбции гексана при температуре 303 К в цеолите AgZSM-5

На рисунке 10(б) представлена термокинетика адсорбции н-гексана в цеолите AgZSM-5. При первоначальных насыщениях время установления адсорбционного равновесия в цеолите Ag^+ZSM-5 продолжается 6,2 часа. С увеличением насыщения при адсорбции $0,2$ ммоль/г время равновесия резко снижается до 3,8 часов. При количестве адсорбции $0,3$ ммоль/г образуется ступень в соотношении 1:1 с механизмом мономера $1C_6H_{14}:Ag^+$, и время равновесия сокращается до 3,2 часов. При образовании комплекса димера $2C_6H_{14}:Ag^+$ время равновесия увеличивается до 4 часов. В тримерном $3C_6H_{14}:Ag^+$ и тетрамерном комплексе время адсорбционного равновесия уменьшается с 4 часов до 2,75 и 2,4 часов, соответственно. Из-за сложности образования пентамерного $5C_6H_{14}:Ag^+$ комплекса, время равновесия увеличивается почти до 3 часов.

В четвёртой главе диссертации «**Основные термодинамические свойства адсорбции одноатомных спиртов в цеолите AgZSM-5**» описаны изотерма, дифференциальная теплота (Q_d), энтропия (S_d) и термокинетика (τ) адсорбции молекул метанола и этанола в цеолите AgZSM-5.

На рисунке 11(а) показана дифференциальная теплота адсорбции метанола в цеолите Ag^+ZSM-5 . В исходной области, при количестве адсорбции $0,04$ ммоль/г, дифференциальная энтальпия адсорбции равна 120 кДж/моль. С увеличением количества адсорбции энтальпия снижается до 78 кДж/моль при адсорбции $0,37$ ммоль/г. При адсорбции $0,5$ ммоль/г и теплоте 79 кДж/моль образуется ступень, и при адсорбции $0,84$ ммоль/г

диффузионная теплота резко снижается до 54 кДж/моль. Дифференциальная теплота и насыщение сорбционного объема, при адсорбции 1,05 ммоль/г, первоначально увеличивается до 63 кДж/моль, при адсорбции 1,5 ммоль/г уменьшается до 49 кДж/моль и образуется молекулярный механизм пентамера $5\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$, и на первой координационной сфере адсорбция заканчивается.

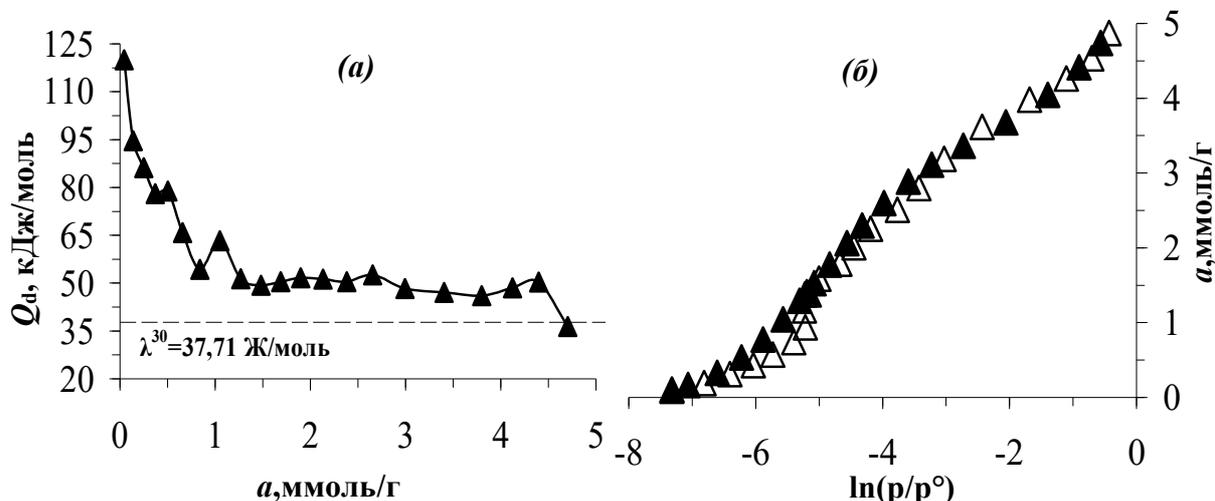


Рисунок 11. Дифференциальные теплоты (а) и изотермы (Δ - экспериментальные значения, \blacktriangle - значения, вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) адсорбции метанола на цеолите AgZSM-5 при температуре 303 К

На рисунке 11(б) в логарифмических координатах представлены изотермы адсорбции метанола цеолитом AgZSM-5, которые подтверждают энергетические данные. Изотерма адсорбции метанола в цеолите AgZSM-5 с частичным ограничением полностью описывается с трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 1,097 \exp[-(A/15,68)^6] + 1,928 \exp[-(A/12,42)^5] + 2,441 \exp[-(A/4,05)^1]$$

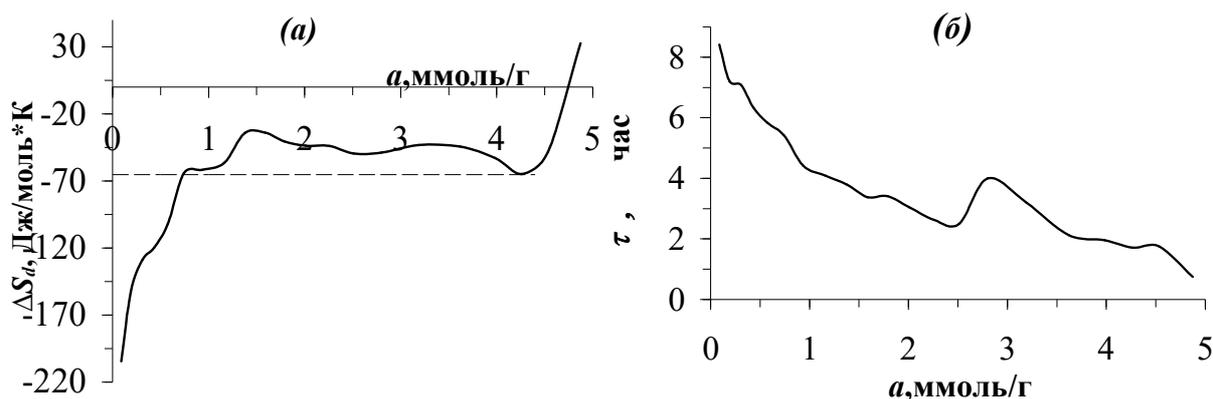


Рисунок 12. Энтропия (а) и время равновесия (б) адсорбции метанола при температуре 303 К в цеолите AgZSM-5

Взаимосвязь молярной дифференциальной энтропии (ΔS_a) адсорбции метанола в цеолите AgZSM-5 с насыщением показана на рисунке 12(а). Изменение энтропии от начальной области сорбционного насыщения до участка полного насыщения находится ниже энтропии жидкого метанола, что указывает на ограниченность подвижности молекул метанола в цеолите. Сред-

нее значение изменения энтропии равно -65 Дж/моль·К, что равно значению энтропии на границе жидкого и твердого состояния молекул метанола.

В начальной области время установления адсорбционного равновесия начинается с 8,5 часов, которая соответствует изменениям дифференциальной теплоты, энтропии и изотермы (рис. 12(б)). До адсорбции 0,3 ммоль/г, то есть, при образовании комплекса мономера $1\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$, время адсорбционного равновесия уменьшается с 8,5 до 7 часов и образует ступень. При образовании димерного комплекса $2\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$ с величиной адсорбции 0,6 ммоль/г время адсорбционного равновесия уменьшается до 5,5 часов и создается небольшой наклон. Затем при адсорбции 0,9 ммоль/г время равновесия уменьшается до 4,5 часов и образуется тример $3\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$, при количестве адсорбции 1,2 ммоль/г в процессе образования комплекса тетрамера $4\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$ время адсорбционного равновесия уменьшается до 4 часов и при образовании ионно-молекулярного комплекса последнего пентамера в первой координационной сфере $5\text{CH}_3\text{OH}:\text{Ag}^+$ время адсорбционного равновесия сокращается до 3,5 часов и образует вторую ступень. При адсорбции 4,91 ммоль/г время адсорбционного равновесия сокращается до 0,75 часов и сорбционный процесс полностью завершается.

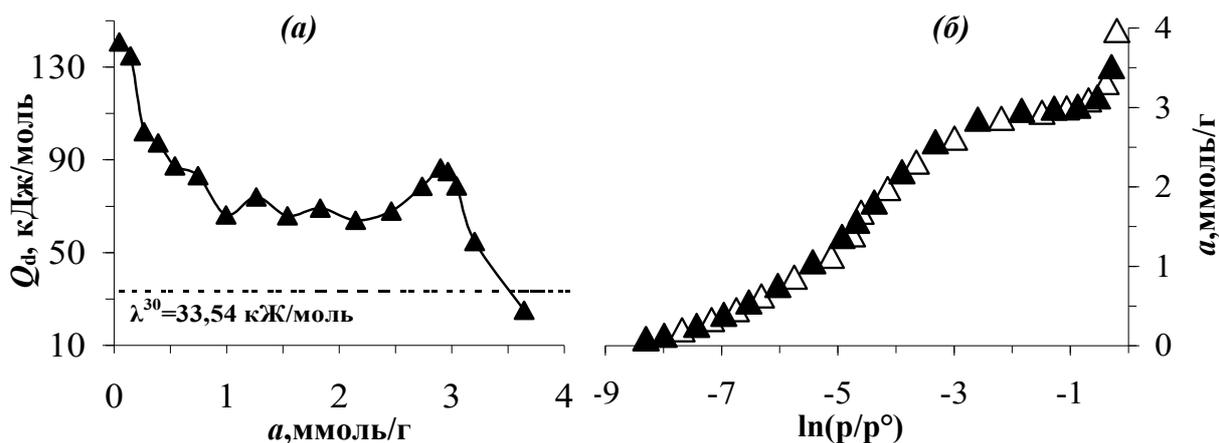


Рисунок 13. Дифференциальные теплоты (а) и изотермы (Δ - экспериментальные значения, \blacktriangle - значения, вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) адсорбции этанола на цеолите AgZSM-5 при температуре

На рисунке 13(а) представлена дифференциальная теплота адсорбции молекулы этанола в цеолите AgZSM-5. Образование ступени при дифференциальной теплоте 0,3 ммоль/г и последующее снижение соответствует количеству катионов меди в цеолите, то есть, мономер адсорбат/адсорбент образует мономер ионно-молекулярный комплекс $1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Ag}^+$. С увеличением насыщения при адсорбции следующей молекулы этанола дифференциальная теплота уменьшается от 100 кДж/моль до 87 кДж/моль и при адсорбции 0,6 ммоль/г образует вторую ступень и димера ионно-молекулярного комплекса $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Ag}^+$, со следующей ступенью при адсорбции 0,9 ммоль/г с дифференциальной теплотой 75 кДж/моль образуется тример $3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Ag}^+$ механизма при адсорбции 1,2 ммоль/г в первой координационной сфере с окончанием процесса сорбции

образуется тетрамер ионно-молекулярного механизма $4C_2H_5OH:Ag^+$ в первой координационной сфере.

На рисунке 13(б) в логарифмических координатах представлена изотерма адсорбции этанола в цеолите AgZSM-5, которая соответствует изменению дифференциальной теплоты адсорбции. Изотерма адсорбции этанола в цеолите AgZSM-5 также полностью описывается с трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a=1,556\exp[-(A/27,74)^6]+2,141\exp[-(A/10,41)^2]+0,728\exp[-(A/1,25)^1]$$

В цеолите agzsm-5 связь изменения энтропии этанола с насыщением (sa момента) показана на рисунке 14(а). Изменение энтропии при образовании каждого ионно-молекулярного комплекса согласуется с перепадом температур.

Взаимосвязь изменения энтропии этанола с насыщением в цеолите AgZSM-5 показана на рисунке 14(а). Изменение энтропии при образовании каждого ионно-молекулярного комплекса согласуется с дифференциальной теплотой.

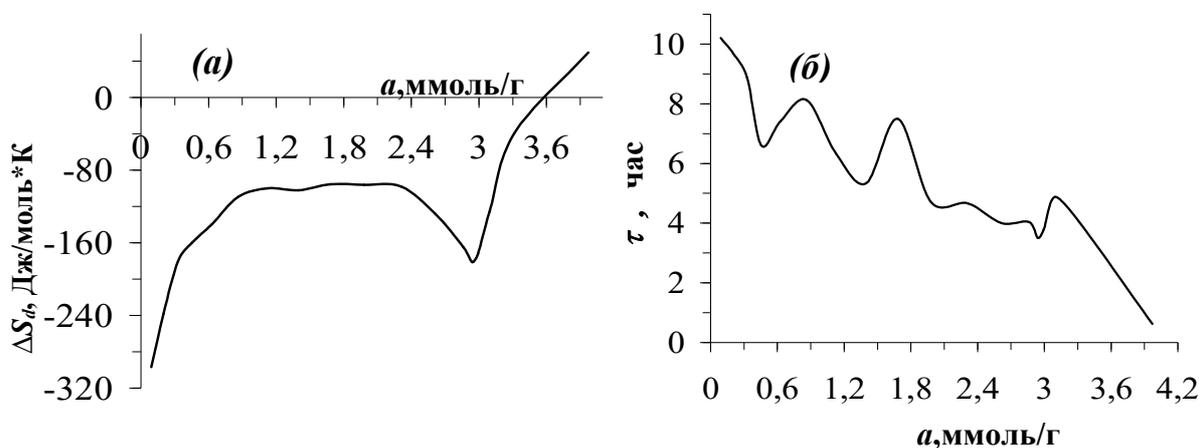


Рисунок 14. Энтропия (а) и время равновесия (б) адсорбции этанола при температуре 303 К в цеолите AgZSM-5

В начальной области при количестве адсорбции 0,09 ммоль/г изменение энтропии составляет -275 Дж/моль·К. При адсорбции 0,3 ммоль/г энтропия линейно возрастает до -180 Дж/моль и образует мономерный ионно-молекулярный комплекс $1C_2H_5OH:Ag^+$. С частичным изгибом при 0,6 ммоль/г и с изменением энтропии, равным -140 Дж/моль·К образуется димер комплекса $2C_2H_5OH:Ag^+$, при адсорбции 0,9 ммоль/г и изменение энтропии -108 Дж/моль·К, образуется тример $3C_2H_5OH:Ag^+$, при адсорбции 1,2 ммоль/г и изменение энтропии -100 Дж/моль·К образуется комплекс тетрамера $4C_2H_5OH:Ag^+$, и таким образом сорбция в первой координационной сфере заканчивается.

В начальной области адсорбции (0,09 ммоль/г) адсорбционное равновесие начинается с ~10 часов (рис. 14(б)). При адсорбции 0,3 ммоль/г, то есть, при образовании комплекса мономера $1C_2H_5OH:Ag^+$, время адсорбционного равновесия уменьшается до ~9 часов. При количестве адсорбции 0,6 ммоль/г время равновесия составляет 7 часов, а при образовании комплекса димера $2C_2H_5OH:Ag^+$, механизма тримера

$3C_2H_5OH:Ag^+$, время адсорбционного равновесия снова увеличивается до 8 часов. При образовании последнего тетрамерного ионно-молекулярного комплекса $4C_2H_5OH:Ag^+$ в первой координационной сфере время равновесия снова сокращается до 7 часов. Адсорбция молекул этанола во второй координационной сфере в соответствии с дифференциальными изменениями тепла и энтропии, время адсорбция равновесия первоначально сокращается до 4 часов при адсорбции 2,8 ммоль/г, при адсорбции 3,1 ммоль/г время равновесия увеличивается до 4 часов, а при адсорбции 4 ммоль/г время сокращается до 0,6 часов и процесс сорбции заканчивается.

В пятой главе диссертации «Адсорбция ароматических углеводородов в цеолите AgZSM-5» детально описаны изотерма, дифференциальная теплота (Q_d), энтропия (S_d) и термокинетика (τ) адсорбции молекул бензола и ортоксилола в цеолите AgZSM-5.

Дифференциальные значения теплоты адсорбции бензола в цеолите AgZSM-5 показаны на рисунке 15(а). Дифференциальную теплоту адсорбции по увеличением уровня насыщения можно разделить на 3 стадии.

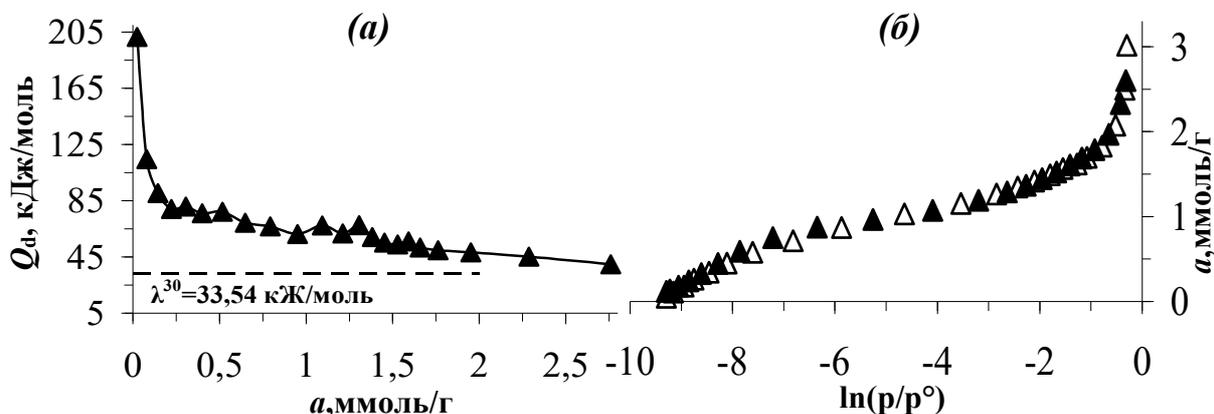


Рисунок 15. Значения дифференциальной теплоты (Q_d), изотермы адсорбции бензола при температуре 303 К в цеолите AgZSM-5 (Δ -значения эксперимента, \blacktriangle -значения, вычисленные с уравнением ТОЗМ) (б)

В начальной области адсорбции при адсорбции 0,1 ммоль/г дифференциальная теплота адсорбции бензола в цеолите AgZSM-5 снижается от ~200 кДж/моль до 120 кДж/моль. При адсорбции 0,3 ммоль/г теплота снижается до 80 кДж/моль с образованием в первой координационной сфере исходного моно $1C_6H_6:Ag^+$ ионно-молекулярного механизма. При образовании комплексов димера $2C_6H_6:Ag^+$ и тримера $3C_6H_6:Ag^+$ при адсорбции 0,9 ммоль/г, теплота почти линейно уменьшается до 61 кДж/моль и на первой координационной сфере процесс сорбции заканчивается. С насыщением сорбционного объема в силикалитной части процесс адсорбции продолжается, и образуя два максимума и два минимума, при величине адсорбции 1,53 ммоль/г дифференциальная теплота снижается до 54 кДж/моль. Затем, при величине адсорбции 2,76 ммоль/г дифференциал линейно снижается от 54 кДж/моль до 40 кДж/моль и процесс завершается. На начальной высокоэнергетической стадии бензол с катионом Ag^+ образует π -комплекс, и этот комплекс локализован на пересечениях прямых и синусоидальных каналах. Последующая ад-

сорбция молекул бензола происходит в синусоидальном (вторая стадия) и прямом (третья стадия) каналах цеолита.

Изотерма адсорбции бензола в цеолите AgZSM-5 представлена на рисунке 15(б). При малых насыщениях равновесные давления достигают до $P/P^0=9,2 \cdot 10^{-5}$, что свидетельствуют о сильной связанности молекул бензола в цеолите AgZSM-5 при адсорбции.

Изотерма адсорбции бензола в цеолите AgZSM-5 была повторно охарактеризована трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$\alpha = 0,812 \exp[-(A/14,28)^{10}] + 1,428 \exp[-(A/6,06)^1] + 1,043 \exp[-(A/0,99)^2]$$

Зависимость адсорбции молекул бензола в цеолите agzsm-5 от изменения молярной дифференциальной энтропии (SDA Sd) показана на рисунке 16(a). В целом, она находится ниже энтропии жидкого бензола, что отражает ограниченную подвижность молекул бензола в цеолите.

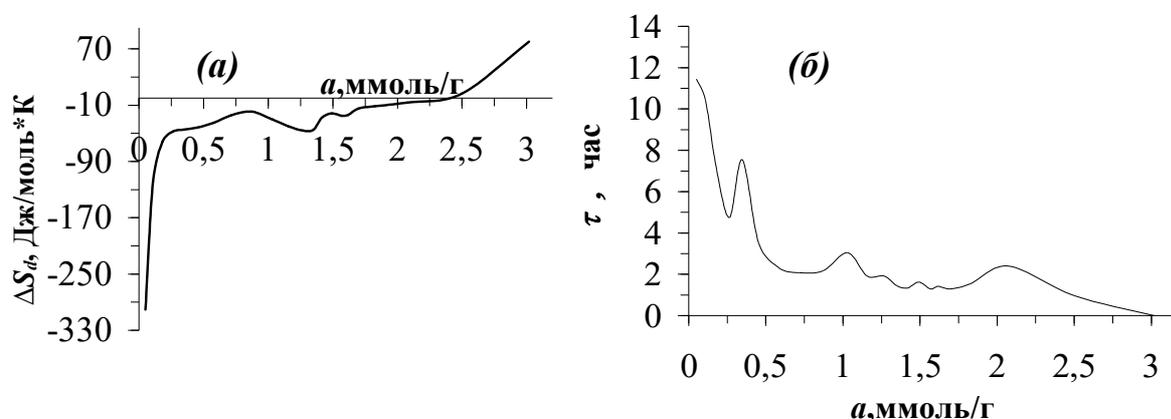


Рисунок 16. Дифференциальная энтропия (а) и время равновесия (б) адсорбции паров бензола при температуре 303 К в цеолите AgZSM-5

Взаимосвязь адсорбции молекул бензола с изменением молярной дифференциальной энтропии (ΔS_d) в цеолите AgZSM-5 показано на рисунке 16(a). В целом, она находится ниже энтропии жидкого бензола, что отражает ограниченную подвижность молекул бензола в цеолите.

При малых насыщениях при адсорбции 0,05 ммоль/г изменение энтропии равна -334 Дж/К·моль. При таких насыщениях молекулы бензола прочно связаны с катионами Ag^+ . При адсорбции 0,3 ммоль/г энтропия увеличивается до -47 Дж/К·моль и образуется ионно-молекулярный комплекс мономера $1C_6H_6:Ag^+$ в соотношении 1:1. По мере увеличения насыщения при адсорбции 0,9 ммоль/г энтропия увеличивается до -19 Дж/к·моль и образуется комплекс $3C_6H_6:Ag^+$, с этим на первой координационной сфере процесс сорбции завершается. Последующие молекулы бензола адсорбируются на безкатионной части цеолита, то есть силикалите.

Взаимосвязь времени установления теплового равновесия адсорбции с насыщением показана на рисунке 16(б). Время адсорбционного равновесия начинается с 11,5 часов и при адсорбции 0,3 ммоль/г уменьшается до 4,5 часа. Эта величина адсорбции соответствует образованию мономерного ионно-молекулярного комплекса. Адсорбция вторых молекул бензола катионами

серебра усложняется. Время адсорбционного равновесия увеличивается до 7,5 и уменьшается до 2,5 часов при адсорбции 0,6 ммоль/г с образованием димерного ионно-молекулярного комплекса. В последней части образования тримерного комплекса время адсорбционного равновесия проходит через второй максимум (3 часа), и в первой координационной сфере сорбция заканчивается. Последующие молекулы бензола адсорбируются на силикалитовой части цеолита.

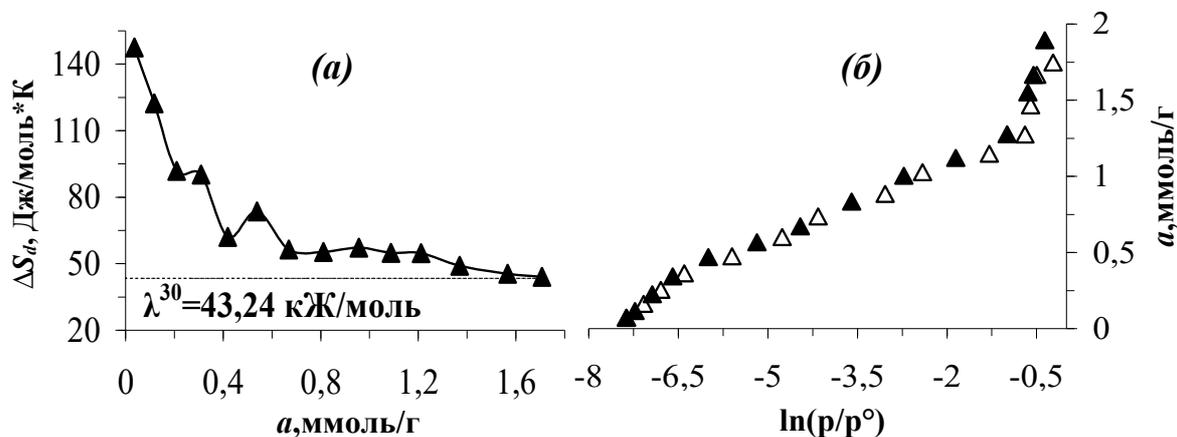


Рисунок 17. Дифференциальные теплоты (а) и изотермы (Δ - экспериментальные значения, \blacktriangle - значения, вычисленные с помощью уравнения ТОЗМ) (б) адсорбции о-ксилола на цеолите AgZSM-5 при температуре 303 К

На рисунке 17(а) представлена дифференциальная теплота адсорбции орто-ксилола в цеолите AgZSM-5. Высокоэнергичная область доходит до 0,3 ммоль/г, что полностью соответствует количеству катионов в одной элементарной ячейке AgZSM-5. В этой области дифференциальная теплота адсорбции уменьшается с 148 кДж/моль до 90 кДж/моль и образует ионно-молекулярный комплекс мономера $1C_8H_{10}:Ag^+$ с соотношением 1:1 в первой координационной сфере со ступенью с адсорбцией 0,3 ммоль/г. С насыщением сорбционного объема при адсорбции 0,9 ммоль/г дифференциальная теплота резко снижается до 65 кДж/моль и образуется димерный комплекс $2C_8H_{10}:Ag^+$ с образованием орто-ксилольных π -комплексов. После образования комплекса димера теплоемкость снижается до 56 кДж/моль. Значит, с образованием ионно-молекулярного механизма о-ксилола с серебрянными катионами цеолита в соотношении 1:2 процесс сорбции на первой координационной сфере заканчивается. Остальные молекулы о-ксилола адсорбируются бескатионной части цеолита, а именно в силикалите.

На рисунке 17(б) в логарифмических координатах представлена изотерма адсорбции орто-ксилола на цеолитах ZSM-5 с катионами серебра. Изотерма адсорбции орто-ксилола в цеолите AgZSM-5 полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a=0,483\exp[-(A/17,74)^{15}]+0,701\exp[-(A/10,25)^3]+0,953\exp[-(A/1,68)^2]$$

На рисунке 17(б) показано, взаимосвязь изменение дифференциальной молярной энтропии орто-ксилола со значениями адсорбции в цеолите AgZSM-5. Изменение энтропии адсорбции также равна 3, которая разделена на первую область до адсорбции 0,6 ммоль/г, вторую область до 1,2 ммоль/г и третью область до 1,8 ммоль/г. Экстремумы изменения энтропии

полностью соответствует дифференциальной теплоте адсорбции и изменениям изотермы. Величина адсорбции в образующихся ионно-молекулярных комплексах равна единице (0,3 ммоль/г и 0,6 ммоль/г). До величины адсорбции 0,3 ммоль/г, то есть, до образования комплекса $1C_8H_{10}:Ag^+$ энтропия резко возрастает от минимального значения, до адсорбции 0,6 ммоль/г, то есть, при образовании $2C_8H_{10}:Ag^+$ ионно-молекулярного комплекса, энтропия меняется незначительно.

Если изменение энтропии резко возрастает от минимального значения до значения адсорбции 0,3 ммоль/г, т.е. до тех пор, пока не образуется комплекс $1C_8H_{10}:Ag^+$, то до адсорбции 0,6 ммоль/г энтропия меняется практически незначительно, т.е. образуется ионно-молекулярный комплекс.

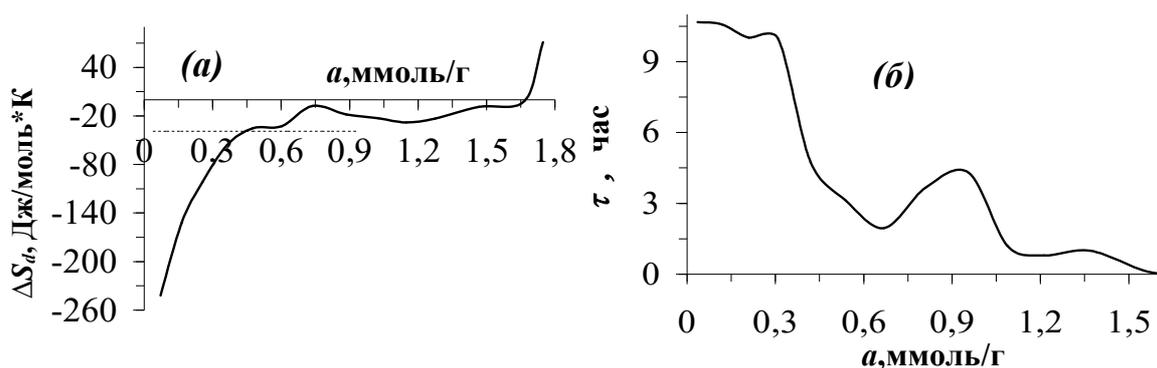


Рисунок 18. Энтропия (а) и время равновесия (б) адсорбции орто-ксилола при температуре 303 К в цеолите AgZSM-5

Взаимосвязь количества адсорбции орто-ксилола от времени адсорбционного равновесия в цеолите AgZSM-5 показана на рисунке 18(б), которая полностью соответствует энергетическим описаниям. В начальной области при адсорбции 0,07 ммоль/г время равновесия составляет 10,7 часов, до величины адсорбции 0,3 ммоль/г среднее значение времени адсорбционного равновесия составляет ~10 часов. Как и вышеуказанный анализ, количество катионов серебра по химическому составу цеолита, равным 0,3 ммоль/г, то есть время установления адсорбционного равновесия при образовании мономера $1C_8H_{10}:Ag^+$ ионно-молекулярный механизм достаточно медленно, и оно равно в среднем ~10 часов. После использования механизма соотношения адсорбат-адсорбент 1:1, при адсорбции 0,6 ммоль/г, время достижения адсорбционного равновесия резко сокращается до 2 часов. Время равновесия адсорбции следующей молекулы орто-ксилола первоначально увеличивается до 4,5 часов при адсорбции 0,9 ммоль/г, и уменьшается до 50 минут при адсорбции 1,2 ммоль/г. Время адсорбционного равновесия следующей молекулы орта-ксилола уменьшается почти до нуля и процесс сорбции завершается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из основных термодинамических характеристик адсорбции молекул различной природы на цеолитах типа ZSM-5 с разными катионами, полученных в эксперименте в рамках диссертационной работы, были сделаны следующие выводы:

1. При взаимодействии катионов аммония и молекул сероводорода в цеолите $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ обосновано образование ионно-молекулярных механизмов гептамера $7\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_4^+$, а с молекулами метилмеркаптана - тетрамера $4\text{CH}_3\text{SH}:\text{NH}_4^+$.

2. Выявлено, что теплота адсорбции молекул триэтиламина на поверхности цеолита $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ взаимосвязаны с количеством катионов аммония ($4\text{N}:\text{M}$).

3. Молекулы воды с катионами Ag^+ в I координационной сфере цеолита AgZSM-5 образуют наномер $9\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$, обосновано, что значение высокосорбционной энтальпии соответствует ионно-молекулярному комплексу тетрамера $4\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}^+$, в каждый катион элементарной ячейки цеолита в среднем адсорбируется $15\text{H}_2\text{O}/\text{э.я.}$, молекулы воды занимают $\sim 0,0963 \text{ см}^3/\text{г}$ сорбционного объема ацеолита AgZSM-5 , что составляет $\sim 56,3\%$;

4. Доказано, что молекулы н-гексана с катионами серебра на цеолите AgZSM-5 образуют пентамерный $5\text{C}_6\text{H}_{14}:\text{Ag}^+$ ионно-молекулярный комплекс.

5. Обосновано, что н-гексан в процесс адсорбции в первой координационной сфере цеолита находится в замедленном состоянии, а также, молекулы н-гексана заполняют $0,192 \text{ см}^3/\text{г}$ цеолита AgZSM-5 , а именно, $\sim 100\%$ от общего объема сорбции, и что в адсорбционном объеме отсутствует аморфная фаза.

6. В цеолите AgZSM-5 обнаружено ступенчатое изменение теплоты адсорбции молекулы метанола и этанола, они образуют соответственно пентамерные и тетрамерные ($4\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}:\text{Ag}^+$) комплексы с катионами серебра, также определено молекулы спирта заполняют $\sim 93\%$ объема объем цеолита.

7. Катионы серебра в активном центре пересечения каналов цеолита AgZSM-5 с молекулами бензола образуют тример комплекс $3\text{C}_6\text{H}_6:\text{Ag}^+$ (в среднем 5 молекул на каждой элементарной ячейке), в синусоидальных и прямых каналах адсорбируются по $\sim 1 \text{ ммоль}/\text{г}$ молекул бензола и заполняют весь объем цеолита на 87% .

8. Доказано, что на цеолите AgZSM-5 орто-ксилол образует комплекс димера $2\text{C}_8\text{H}_{10}:\text{Ag}^+$, которая заполняет объем цеолита на 72% .

9. На основе результатов проведенных исследований, синтезированный цеолит был опробован на практике в АО «O'ZLITINEFTGAZ» и достигнуты положительные результаты. Полученные результаты, в будущем послужат научной основой для их использования в различных областях, включая сушке, очистке и в качестве высокоэффективного катализатора для продуктов переработки природного газа, а также для получения цеолитов из отечественного сырья.

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

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

ABDULKHAYEV TOLIBJON DOLIMJONOVICH

**ADSORPTION AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF MI-
CROPOROUS PENTASIL ZEOLITES OBTAINED BY ION EXCHANGE
METHOD IN AMMONIUM AND SILVER FORMS**

02.00.11–Colloidal and Membrane Chemistry

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

Namangan-2023

The topic of the doctoral dissertation (DSc) in chemical sciences is registered with the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2023.3.DSc/K169.

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

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

Research consultant:

Khuldasheva Shakhnoza

doctor of chemical sciences, professor

Official Opponents:

Boymirzayev Azamat

doctor of chemical sciences, professor

Akbarov Khamdam

doctor of chemical sciences, professor

Abdukamalova Aziza

doctor of chemical sciences, senior researcher

Leading organization:

Tashkent Institute of Chemical technology

The defense of the dissertation will take place on «11» december , 2023 at 14⁰⁰ at the meeting of Scientific council DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02 at the Namangan institute of engineering and technology and Research Center at the following address: 7, Kosonsoy Street, Namangan District, 160115, Namangan, Tel.: (+99 869) 228-76-75, fax: (+99 869) 228-76-71, e-mail: niei_info@edu.uz

The dissertation has been registered at the Information-resource Centre of the Namangan institute of engineering and technology (registration number № 484). (Address7, Kosonsoy Street 160115, Namangan, Tel.: (+99869) 228-76-75, fax: (+99869) 228-76-71).

Abstract of the dissertation sent out on «28» November 2023 year.

(Mailing report № 7 on «28» November 2023 year.)

O.K. Ergashev

Chairman of the scientific council awarding scientific degree, Doctor of chemistry science, prof.

D.Sh. Sherkuziev

Scientific secretary of the scientific council awarding scientific degree, Doctor of technical sciences, prof.

A.S. Boymirzaev

Chairman of the scientific seminar at the scientific council for the award of a scientific degree, Doctor of chemical sciences, prof.

INTRODUCTION (abstract DSc dissertation)

The aim of the research work is to determine the basic thermodynamic properties, isotherms and mechanisms of adsorption of molecules of various natures on NH_4^+ and AgZSM-5 zeolites.

The object of the research work is synthetic zeolites NH_4^+ and AgZSM-5, the unit cell of which is $\text{NH}_4\text{ZSM-5} - (\text{NH}_4^+)_{1,65}[(\text{AlO}_2)_{1,65}(\text{SiO}_2)_{94,65}]$; $\text{AgZSM-5} - \text{Ag}_{1,72}[(\text{SiO}_2)_{98,3}(\text{AlO}_2)_{1,72}]$, when the amount of cations in it was 0.298 mmol/g ammonium, and 0.302 mmol/g silver cations, and water, hydrogen sulfide, n-hexane, methyl and ethyl alcohols, benzoloroxylene, methyl mercaptan and triethylamine were used as adsorbates.

The scientific novelty of the dissertation research consists is as follows:

the main thermodynamic characteristics (ΔH , ΔG and ΔS) and the adsorption isotherm of hydrogen sulfide, methyl mercaptan, triethylamine on the $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ zeolite, and n-hexane, methanol, ethanol, benzene, orthoxylol on the AgZSM-5 zeolite were obtained, and adsorption isotherms of micropores are also described based on the mathematical equations of the theory of volumetric filling of micropores (VOMT);

the relationship between the sorption and basic thermodynamic characteristics of ZSM-5 zeolite with the type of cation and adsorbate was revealed;

it has been proven that in zeolite $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ hydrogen sulfide molecules with ammonium cations form a heptameric ion-molecular complex in the form of $7\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_4^+$ and for each cation of the unit cell there is an average of $12\text{H}_2\text{S}/\text{e.u.}$;

it was found that the change in the differential heat of adsorption of triethylamine molecules in the $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ zeolite depends on the amount of ammonium cation (0.3 mmol/g) in the zeolite;

it has been proven that Ag^+ cations with water molecules correspond to the nano-measure $9\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}^+$, the value of the high enthalpy of sorption corresponds to the tetrameric ionic-molecular complex $4\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}^+$, and each cation of the unit cell contains on average $15\text{H}_2\text{O}/\text{e.u.}$;

molecules of methanol and ethanol with silver cations form penta-meric - $5\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ag}^+$ (8.5 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{e.u.}$) and tetrameric - $4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Ag}^+$ ($7\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{e.u.}$) ion-molecular complexes;

It has been proven that n-hexane with silver cations forms a pentamer complex $5\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{Ag}^+$, the maximum values of the adsorption isotherm and the main thermodynamic characteristics (ΔH , ΔG and ΔS) correspond to adsorption of up to 1.5 mmol/g bond molecule/ cation;

benzene molecules with silver cations of ZSM-5 zeolite form a trimeric $3\text{C}_6\text{H}_6/\text{Ag}^+$ ($5\text{C}_6\text{H}_6/\text{e.i.}$) ion-molecular complex;

It has been proven that o-xylene molecules with silver cations form a dimeric $2\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{Ag}^+$ ($3.5\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{e.u.}$) complex, and the mono $1\text{C}_8\text{H}_{10}/\text{Ag}^+$ complex is adsorbed with a high energy value of 90 kJ/mol.

Implementation of research results. Based on the obtained scientific results carried out on the main thermodynamic characteristics of adsorption (ΔH , ΔG and ΔS) using high-vacuum adsorption calorimetric equipment:

analogues of AgZSM-5 zeolite have been introduced into the practice of “O'ZLITINEFTGAZ” JSC when purifying gas from water (certificate of «Uzbekneftgaz” JSC No. 05-18-8/623 dated August 7, 2023 y.). As a result, this made it possible to reduce the level of gas purification from water molecules, from 2.9 mg/l to 1.21 mg/l;

analogues of AgZSM-5 zeolite have been introduced into the practice of “O'ZLITINEFTGAZ” JSC when purifying gas from methyl mercaptan molecules (certificate of “Uzbekneftgaz” JSC No. 05-18-8/623 dated August 7, 2023 y.). As a result, this made it possible to reduce the level of purification from methyl mercaptan molecules contained in the gas from 0.8954 mg/l to 0.00022 mg/l;

analogues of AgZSM-5 zeolite have been introduced into the practice of “O'ZLITINEFTGAZ” JSC when purifying gas from sulfur compounds (certificate of “Uzbekneftgaz” JSC No. 05-18-8/623 dated August 7, 2023 y.). As a result, this made it possible to reduce the level of purification from hydrogen sulfide contained in the gas from 2.9 mg/l to 0.0032 mg/l;

analogs of ZSM-5 zeolites have been put into practice for the purification of additional hydrogen sulfide and methyl sulfide compounds, as well as methyl mercaptan and ethyl mercaptan contained in the outgoing oil products of “Fergana NKIZ” LLC (certificate of “Fergana Oil Refinery” LLC No. 01-02/ 2000 dated September 4, 2023 y.). As a result, this made it possible to purify oil from hydrogen sulfide molecules up to 98% and from methyl mercaptan and ethyl mercaptan molecules up to 93%.

The structure and scope of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusions, a list of references and applications. The volume of the dissertation is 194 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Т. Д. Абдулхаев, Ш. А. Кулдашева, Ф. Г. Рахматкариева, М.Х. Коххаров NH₄ZSM-5 цеолитида кутбли ва кубсиз молекулалар адсорбцияси //Монография. «Globe Edit» МЧЖ нашриёти, Тошкент, 2021, 127 б.

2. Abdulxayev T.D., Kuldasheva Sh.A., Rahmatkariyeva F.G., Kohxarov M.X., Rahimova G.B. Study of entrophy and kinetic values of hydroxylic molecules adsorption in NH₄ZSM-5 ceolite in purification of oil products from additions //Novateur Publications, Pune, Maharashtra, India JournalNX- A Multi-disciplinary Peer Reviewed Journal ISSN: 2581-4230, SJIF 2021 7,007 India, 2021, p. 914-919. (№24)

3. Т. Abdulkhaev, SH.A.Kuldasheva, M.Oydinov NH₄ZSM-5 seolitida trietilamining adsorbsiya mexanizmlari // Qo‘qon Davlat Pedagogika Instituti Ilmiy Xabarlar 2022 йил, №4(8), -С.159-162. (03.00.00., ОАК Rayosatining 2021 yil 31 martdagi 295/6-son qarori)

4. Abdulxayev T.D., Kuldasheva Sh.A., Rahmatkariyeva F.G. Differential heat, isotherm, entropy, and time of triethylamane adsorption in zeolite NH₄ZSM-5 // Science and Education in Karakalpakstan, №4/1(28) 2022 pp.91-94 (02.00.00., № 17)

5. U.S. Qurbonova, T.D. Abdulxayev, Sh.A. Kuldasheva, F.G‘.Rahmatkariyeva NH₄ZSM-5 seolitida metilmerkaptan molekulari adsorbsiyasining differensial issiqlik va izotermasi // Scientific –technical journal of FerPI №8 2023 yil P. 172-175. (05.00.00., № 20)

6. Abdulxayev T.D. Water vapor adsorption isotherm on zeolite AgZSM-5 // Scientific and technical journal of NamIET №2 2023, P.113-118 (05.00.00., № 33).

7. Abdulxayev T.D. NH₄ZSM-5 seolitida vodorod sulfid molekulari adsorbsiyasining mikrokalorimetrik tahlili// Educational Research in Universal Sciences ISSN: 2181-3515 Volume 2 | ISSUE 4 2023, №4, P.175-184 (ОАК нинг маълумотлар базаси асосида «импактфактор»га эга бўлган илмий журналлар рўйхатида 23)

8. Т. Д. Абдулхаев, Ш. А. Кулдашева, Ф. Г. Рахматкариева, Х. Н. Бахронов Дифференциальная теплота и изотерма адсорбции метанола на цеолите AgZSM-5// Узбекский химический журнал, 2023 г, №2., -С.3-9 (02.00.00. №6)

9. Т. Abdulkhaev, Sh. Kuldasheva, Kh Baxronov, I. Absalyamova. Basic Thermodynamic Characteristics and Mechanism of n-Hexane Adsorption in Zeolite AgZSM-5 // International Journal of AdvancedResearch in Science, Engineering and Technology Vol. 10, Issue 7, July 2023, pp. 20906-20909 (05.00.00 №8)

10. Abdulxayev T., Rahmatkariyeva F., Kuldashova Sh., Bahronov Kh. Reymov A. Thermokinetics of water adsorption in zeolite AgZSM-5 // Science and Education in Karakalpakstan. 2023 №2/2 ISSN 2181-9203 P. 125-130. (02.00.00., № 17)

11. Shakhnoza A. Kuldasheva, Tolibjon D. Abdulkhaev, Khayot N. Bakhronov, Feruza G. Rakhmatkarieva, Gulbahor R. Nortojoyeva Thermodynamic characteristics of water adsorption in AgZSM-5 zeolite //Institute of petrochemical processes. The journal “Processes of Petrochemistry and oil Refining” PFOR, Vol. 4, No. 3, 2023, pp. 454-462 (**Web of Science**)

12. Т. Д. Абдулхаев AgZSM-5 цеолитида этанол адсорбциясининг дифференциаль иссиқлиги ва изотермаси // Қўқон Давлат Педагогика Институту Илмий Хабарлар 2022 йил, №4(8), -С.159-162. (03.00.00., ОАК Раёсатининг 2021 йил 31 мартдаги 295/6-сон қарори)

II бўлим (Ичасть; part II)

13. T.D. Abdulkhaev, Sh.A. Kuldasheva, N.N. Tursunov. Adsorption properties of methanole and ethanol molecules in NH₄ZSM-5 zeolite // XIX international scientific specialized conference international scientific review of the problems of natural sciences and medicine Boston, USA. June 2020. pp. 4-10.

14. Kuldasheva Sh. A., Yakubov Yu.Yu., Abdulkhaev T.D., Rakhimova L.S Adsorption Energetics In ZSM-5 Zeolites //European Journal of Molecular & Clinical Medicine ISSN 2515-8260 Volume 07, Issue 07, 2020, №11(89), -С.887-901

15. T. Abdulkhaev, Sh. Kuldasheva, G. Raximova, M. Aripova, Sh Toshev Thermodynamic values of the adsorption of methanol and ethanol molecules in zeolite NH₄ZSM-5 // AGRITECH-V-2021 IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 839 (2021) 042074 IOP Publishing doi:10.1088/1755-1315/839/4/042074

16. Т. Д. Абдулхаев, Ш. А. Кулдашева, Ф. Г. Рахматқариева N. NH₄ZSM-5 цеолитида водород сульфид молекулалари дифференциаль иссиқлиги ва изотермаси // Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции, Институт общей и неорганической химии АН РУз. Ташкент 12-14 май 2022 года С. 800-802.

17. Abdulkhaev T.D., Kuldasheva Sh.A., Raxmatkarieva F.G. Katalitik xossaga ega NH₄ZSM-5 seolitiga H₂S gazi adsorbsiya izotermasi // “Комплексы бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари” республика илмий-амалий конференцияси, Термиз. 2022 йил 19-21 май pp.284-285.

18. Abdulkhaev T., Baxronov H. Nuridinov O. Differential heats of ortho-xylene in zeolite AgZSM-5 // E- Global Congress Hosted online from Dubai, U. A. E., E - Conference. Date: 19th February, 2023 Website: <https://eglobalcongress.com/index.php/egc> ISSN (E): 2836-3612, pp. 120-122.

19. Т. Abdulkhaev, Sh. Kuldasheva, M. Asfandiyorov Moral differential entropy of adsorption ortho-xylene in zeolite Ag ZSM-5 // International Conference on Developments in Education Hosted from Amsterdam, Netherlands <https://econferencezone.org> 22nd Feb. 2023, pp. 68-7.

20. Т. Abdulkhaev, Sh. Kuldasheva, Kh Baxronov, A. Ganiev Enthalpy and the mechanism of water adsorption in zeolite Ag ZSM-5 // International

Conference on Developments in Education Hosted from Saint Petersburg, Russia
<https://econferencezone.org> Feb 23rd 2023, pp. 81-84.

21. Abdulxaev T.D., Rahmatqoriyeva F.G. AgZSM-5 seolitida suv bug‘i adsorbsiyasi izotermasining nisbiy bosmga bog‘liqligi // “Нодир ва ноёб металллар кимёси ва технологияси: бугунги ҳолати, муаммолари ва истиқболлари” республика илмий-амалий конференцияси, Термиз. 2023 йил 28-29 апрель pp.37-38.

22. Abdulxaev T.D., Kuldasheva Sh.A. AgZSM-5 Seolitida suv bug‘i adsorbsiyasi izotermasi // “Нодир ва ноёб металллар кимёси ва технологияси: бугунги ҳолати, муаммолари ва истиқболлари” республика илмий-амалий конференцияси, Термиз. 2023 йил 28-29 апрель pp.38-39.

23. T. Abdulkhaev, Sh. Kuldasheva, F. Rakhmatkarieva, R Determination of water adsorption mechanisms in NH₄ZSM-5 and HZSM-5 zeolites // E3S Web of Conferences 390, 05024 (2023) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202339005024> [AGRITECH-VIII 2023](https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2023/03/e3sconf_2023_390_05024.html)

24. Т. Абдулхаев, Ш. Кулдашева, Х. Бахронов Термокинетика адсорбции воды в цеолите AgZSM-5 // О‘zbekiston milliy universitetining 105 yilligiga bag‘ishlangan “analitik kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi xalqaro professor-o‘qituvchilar va yosh olimlar ishtirokidagi respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari to‘plami 2023 yil 11-12 may Toshkent С. 166-167

25. Т. Д. Абдулхаев Энтропия адсорбции воды в цеолите AgZSM-5// Современное состояние и перспективы инновационного развития науки: сборник статей международной научной конференции (Сургут, Май 2023). – СПб.: МИПИ им.Ломоносова, 2023. – 23 с. URL: https://disk.yandex.ru/d/H_NkbC_GAPyDdQ (дата публикации: 02.05.2023) с. 15

Автореферат “НамМТИ Илмий-техника журнали” таҳририятида
таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар
ўзаро мувофиқлаштирилди

Босишга рухсат этилди: «28» ноябрь 2023 й.
Бичим 84x60 $\frac{1}{16}$, “Times New Roman”
Гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи: 3. Адади: 70. Буюртма № 41.
НамМТИ босмаҳонасида чоп этилган.
Наманган шаҳри, Косонсой кўчаси, 7-уй.

