

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

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

КОХХАРОВ МИРЗОХИД ХУСАНБОЕВИЧ

**5А ТИПИДАГИ СИНТЕТИК ЦЕОЛИТЛАРДА ОРГАНИК ВА
НООРГАНИК БИРИКМАЛАР АДСОРБЦИЯСИННИНГ АСОСИЙ
ТЕРМОДИНАМИК ХУСУСИЯТЛАРИ ВА МЕХАНИЗМЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

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

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

Коххаров Мирзохид Хусанбоевич

5A типдаги синтетик цеолитларда органик ва ноорганик бирикмалар адсорбциясининг асосий термодинамик хусусиятлари ва механизмлари 3

Коххаров Мирзохид Хусанбоевич

Основные термодинамические характеристики и механизмы адсорбции органических и неорганических соединений на синтетических цеолитах типа 5A..... 29

Koxxarov Mirzohid

Main thermodynamic characteristics and mechanisms of adsorption of organic and inorganic compounds on synthetic zeolites of type 5A..... 57

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 61

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

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

КОХХАРОВ МИРЗОХИД ХУСАНБОЕВИЧ

**5А ТИПИДАГИ СИНТЕТИК ЦЕОЛИТЛАРДА ОРГАНИК ВА
НООРГАНИК БИРИКМАЛАР АДСОРБЦИЯСИНИНГ АСОСИЙ
ТЕРМОДИНАМИК ХУСУСИЯТЛАРИ ВА МЕХАНИЗМЛАРИ**

02.00.11 – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Олий таълим, фан ва инновация вазирлиги ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2023.3.DSc/K171 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) va «ZiyoNet» ахборот таълим тармоғига (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Раҳматқариева Феруза Гайратовна
кимё фанлари доктори

Расмий оппонентлар:

Салиханова Дилноза Саидақбаровна
техника фанлари доктори, профессор

Ҳамдамов Доврон Абдуқодирович
кимё фанлари доктори, профессор

Очилов Ғолибжон Мамаюнусович
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Фарғона политехника институти

Диссертация ҳимояси Наманган муҳандислик-технология институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02 рақамли илмий кенгашнинг 2025 йил «10» январ соат 13⁰⁰ 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 (343-рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 160115, Наманган ш., Косонсой кўчаси 7. Тел.: (+99869) 228-76-75, факс: (+99869) 228-76-71.

Диссертация автореферати 2024 йил «24» декабр куни тарқатилди.
(2024 йил «24» декабрдаги № 17-рақамли реестр баённомаси)



И.Т.Шамшидинов

Илмий даражалар берувчи

илмий кенгаш раиси ўринбосари, т.ф.д., профессор

Д.Ш.Шерқўзиев

Илмий даражалар берувчи

илмий кенгаш котиби, т.ф.д., профессор

И.Д.Эшметов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги

илмий семинар раиси ўринбосари, т.ф.д., профессор

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда нефт ва нефт маҳсулотларидан, ҳамда табиий газдан экологик тоза ёқилғи маҳсулотлари ишлаб чиқаришда, табиий хомашё таркибидаги қўшимча зарарли бирикмалар маҳсулотлар сифатига ва технологик жараёнларга салбий таъсир кўрсатади. Евро стандартларига мос келадиган ёқилғилар олишда, табиий газларни қуритишда азотли ва олтингуруттли бирикмалардан тозалаш жуда муҳимдир. 5А русумидаги цеолитларда мазкур жараён амалга оширилади. Шунинг учун юқори адсорбцион микроғовакли адсорбентларни синтез қилиш, уларни тадқиқ этиш ва олинган натижалар асосида илмий ва амалий янгиликларга эришиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда бугунги кунга келиб табиий газ, нефт ва нефт маҳсулотларини қўшимчалардан тозалашда, ҳамда қуритишда ишлатиладиган, шунингдек йилдан-йилга ортиб бораётган парник газларини атмосферага чиқиб кетишини олдини олишда микро-, мезо- ва макроғовакли адсорбентлар олиш технологиясини яратишда қуйидаги, жумладан: ЛТА русумидаги цеолитларни синтез қилишда мос келувчи маҳаллий хом ашёларни танлаш; синтез қилинган адсорбентларда турли физикимёвий табиатдаги молекулаларни адсорбциясини тадқиқ қилиш орқали цеолитларнинг фаол марказлари миқдори, табиати, кучи, жойлашиши ва катионлар миграциясини ўрганиш; цеолит матрицасида адсорбат/адсорбент ион-молекуляр комплексларини шаклланишини аниқлаш; адсорбентларда сорбцион жараёнларни тўлиқ молекуляр механизмларини аниқлаш каби илмий ечимларни асослаш лозим.

Республикамизда саноатнинг турли тармоқларида, жумладан кимё саноатини жадал суръатларда ривожлантиришга бўлган талабнинг ортиши, янги ишлаб чиқариш қувватларини яратиш ва ривожлантиришга, ишлаб чиқариш маҳсулотлари рақобатбарлигини оширишга, маҳаллий хом ашёлардан адсорбентлар ишлаб чиқариш технологияларини ривожлантириш бўйича илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 10 октябрдаги ПҚ-388-сон қарорида «Маҳаллий минерал хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш орқали янги турдаги кимё ва газ-кимё маҳсулотларини ишлаб чиқариш, соҳага маҳаллий ва хорижий тўғридан-тўғри инвестицияларни жалб этиш...»¹ каби кимё ва газ-кимё саноатини ривожлантириш мақсадида вазифалар белгиланган. Шу мақсадда юқори самарали адсорбцион хусусиятга эга микроғовакли адсорбентлар олиш ва уларни нефть-газ саноатида қўллаш бугунги кунда муҳим аҳамият касб этади.

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

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг ПҚ-388-сон «Кимё ва газ-кимё саноатини стратегик ривожлантиришнинг мақсадли дастурини тасдиқлаш» тўғрисидаги қарори

инвестициявий жозибадорлигини 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

Микроғовакли адсорбентлар таркиби ва турларини кенгайтириш, уларнинг сорбцион хусусиятларини яхшилашга йўналтирилган изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан, Nanjing Tech University (Jiangsu, China), проф. Ассен Златаров номидаги Университет (Болгария); Institute for Mineralogy-Leibniz University Hannover (Германия), Ишимбай ихтисослаштирилган катализаторлар кимё заводи (Россия), The Institute of Chemical Technology (Испания) ва Умумий ва ноорганик кимё институти (Ўзбекистон)да олиб борилмоқда.

Жаҳонда микроғовакли адсорбентлар синтези ва уларни хусусиятларига оид олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: гидротермал усулда А цеолитлари, (Central South University, China); кўшимча катта бўшлиқли (ITQ-37) цеолитлари, (The Institute of Chemical Technology, Испания); кичик ғовакли цеолитлари (Center for Surface Chemistry and Catalysis, Belgium) синтез қилинган; цеолитлар синтези, тузилиши, структураси ва классификацияси аниқланган (Prof. Dr. Assen Zlatarov University (Bourgas, Bulgaria)); синтетик цеолитларда CO₂ адсорбцияси тадқиқ қилинган (University of L'Aquila, Italy); Y типидagi цеолит синтези ва адсорбцион хусусиятлари аниқланган (Халқаро тадқиқотлар институти, Франция); А типидagi цеолитларни мавжуд ва нисбатан арзон хом-ашёлардан оддий усуллар билан юқори дисперсли шакллари олинган (Физик ва органик кимё институти, Грузия).

Дунёда асосан органик ва ноорганик молекулаларнинг адсорбция жараёнининг тўлиқ механизми ҳамда асосий термодинамик тавсифлари бўйича қуйидаги устувор йўналишларда бир қатор тадқиқот ишлари олиб борилмоқда, жумладан цеолитларни синтез қилиш, кимёвий таркибини такомиллаштириш, модификацияланган цеолитларни олиш ва уларни сорбцион хусусиятларини аниқлаш, А, X, Y ва LSX русумидаги цеолитлар таркибидаги катионларни алмашилиши ҳисобига турли физикимёвий табиатдаги молекулаларни танлаб ютиш хусусиятларини оширишни тадқиқ

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи: <https://www.nitech.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>

қилиб, улар хусусиятларини ўзгартириш, органик SDA ишлатмасдан адсорбентларни олиш технологиясини яратиш, адсорбентлар таркибига органик гуруҳларни киритиш орқали металлорганик каркасли ноёб хусусиятларга эга янги материаллар синтез қилинмоқда.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда олиб борилаётган илмий-тадқиқот ишларида асосан цеолитларнинг структураси ва уларда катионлар жойлашиш ҳолати кўпроқ ёритилган бўлиб, аммиак, водород сульфид, карбонилсульфид, этан ва метилмеркаптан молекулаларининг адсорбция жараёнлари механизми, термодинамик хусусиятлари ҳақида маълумотлар деярли учрайди.

М.М.Дубинин (Россия) биринчилардан бўлиб, микрокалориметрик усулда А цеолитларида сув адсорбциясининг изотермаларини, G.Martra, S. Coluccia ва бошқалар (Италия) ИК спектр усули ёрдамида NaX ва NaY цеолитларида аммиак ва бензол адсорбциясини, Jian Jiao, Wei Wang ва бошқалар (Хитой) Y типидagi цеолитларга аммиак адсорбциясини механизмини ЯМР спектроскопия усулида, Anett Kondor, András Dallosлар, Huimin Zheng, Liang Zhao ва бошқалар фожазитларда моно- ва диароматик бирикмалар адсорбциясини изотермаларини газ-суюқлик хроматографияси ёрдамида тадқиқ қилишган.

Мамлакатимизда А.А.Агзамходжаев, С.С.Хамраев, С.З.Мўминов, И.Д.Эшметов, Д.С.Салиханова, Ш.А.Кулдашевлар Ангрен кўмири ва гил минералларида, Ҳ.И.Акбаров, А.Ю.Яркуловлар полимер-кремнезем гибрид нанокomпозицияларга ҳар хил молекулалар адсорбциясини вакуумли магбен қурилмасида ўрганишган. ЎЗР ФА умумий ва ноорганик кимё институтида к.ф.д., профессор Г.У.Рахматқариев раҳбарлигида яратилган илмий мактабда, унинг вакиллари О.К.Эргашев, Ф.Г.Рахматқариева, Э.Б.Абдурахмонов, Д.Ж.Жумаева, Й.Ю.Якубов, Ҳ.Н.Бахронов, Ғ.А.Долиев, Т.Д.Абдулхаев, ва бошқалар томонидан MFI, A, X, Y ва LSX русумидаги цеолитлари, гил минераллари, аэросил, мусковит, рутил ва бошқа адсорбентларда аммиак, сув, углерод IV оксиди, ароматик углеводородлар, метанол, этанол, водород сульфид, н-пентан, н-гексан ва бошқа адсорбатлар сорбциясининг асосий термодинамик тавсифлари адсорбция механизмларини тўлиқ ёритиш бўйича юқори вакуумли адсорбцион микрокалориметрик қурилмасида катта ҳажмдаги илмий-тадқиқот ишларини амалга ошириб бормоқдалар.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-Ф-7-010 рақамли «Наноструктурали фожазит типидagi цеолитлар панжараси юзасида ион-молекуляр кластерларни энергетикаси, тузилиши ва жойлашиши» (2017-2020), ҳамда Наманган муҳандислик технология институтида бажарилган МУ-ФЗ-2017102584 рақамли «NaLTA, CaLTA ва содалит молекуляр ғалвирларида мезбон-мехмон боғланиш механизмлари» (2018-2019 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади 5А русумидаги цеолитларда турли физикимёвий табиатдаги молекулалар адсорбциясининг изотермалари, дифференциал энтальпиялари, энтропия ўзгариши, иссиқлик мувозанати вақти хусусиятларини ва адсорбция механизмини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

адсорбцион-калориметрик тадқиқот усулида СаА (М-22) ва СаА (М-34) цеолитларида аммиак, водород сульфид, карбонил сульфид, этан ва метилмеркаптан адсорбциясининг изотермалари, асосий термодинамик тавсифлари ва иссиқлик мувозанат вақтини тадқиқ этиш;

СаА (М-22) ва СаА (М-34) цеолитларининг фаол адсорбцион марказларининг табиати, миқдори, кучи ва цеолит матрицасидаги жойлашишини аниқлаш;

аммиак молекулаларини молекуляр намуна сифатида фойдаланган ҳолда, 5А русумидаги цеолитлар структураларини тадқиқ қилиш;

5А русумидаги цеолитлар матрицасида газ фазасидаги кутбли ва кутбсиз молекулалар адсорбциясининг адсорбент/адсорбат ион-молекуляр кластерларнинг ҳолати, конформация, локализация ва молекуляр механизмларини аниқлаш;

цеолит структурасидаги термокинетик адсорбция ва алмашинувчи катионларининг кўчиб ўтиш (миграция) қонуниятини очиш ва адсорбция энергиясини ҳисоблаш;

адсорбция изотермалари математик тенгламасини микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш умумий назарияси (МХТН) орқали ифодалаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида элементар ячейкалари мос равишда $\text{Ca}_{2,975}\text{Na}_{1,194}(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}$ ва $\text{Ca}_9\text{Na}_3(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}$ бўлган СаА (М-22) ҳамда СаА (М-34) цеолитлари, адсорбатлар сифатида NH_3 , H_2S , COS , C_2H_6 , CH_3SH лар танлаб олинган.

Тадқиқотнинг предмети кимёвий модификация, физик-кимёвий хоссалар, сорбция, хемосорбция, системаларнинг матрицасидаги ион-молекуляр комплексларнинг ҳолати, локализация, дифференциал энтальпия, изотерма, энтропия ўзгариши, иссиқлик мувозанати вақти, цеолит фаол марказларининг миқдори ва табиатига мос равишда адсорбция жараёнини қонуниятли боғлиқлиги ва молекуляр механизмини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Кимёвий, физик кимёвий, адсорбцион-калориметрик ўлчаш, мувозанат босими ва дифференциал иссиқлик мувозанат таҳлил усуллари фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

Ca^{2+} ва Na^+ катионли 5А русумидаги цеолитларда NH_3 , H_2S , COS , C_2H_6 , CH_3SH молекулалари адсорбциясининг изотермалари, иссиқлик мувозанати вақти ва асосий термодинамик тавсифлари (ΔH , ΔG ва ΔS) аниқланган, адсорбция изотермалари МХТНда қайта ишланган, адсорбция изотермалари ва механизмлари МХТНнинг уч ҳадли математик аппарати тенгламалари асосида исботланган;

NH_3 молекулалари СаА (М-22) цеолитининг Na^+ катионлари билан тетрамер $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$, Ca^{2+} катионлари билан димер $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр

комплексларини, Ca^{2+} да адсорбцияланган 2 та NH_3 молекулалари билан кейинги NH_3 молекулалари адсорбент-адсорбат-адсорбат $\text{Ca}^{2+}:2\text{NH}_3:2\text{NH}_3$, умумий ҳолда $8\text{NH}_3:\text{CaA}$ (M-22) комплексини ҳосил қилиши аниқланган;

CaA (M-34) цеолитининг Na^+ катионлари билан NH_3 молекулалари тетрамер $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$, Ca^{2+} катионлари билан димер $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр комплексларини ҳосил қилиши, адсорбат-адсорбат адсорбцияланмаслиги, умумий ҳолда $6\text{NH}_3:\text{CaA}$ (M-34) комплексини ҳосил қилиши исботланган;

CaA (M-22) цеолитининг Na^+ катионлари билан H_2S молекулалари тример $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, Ca^{2+} катионлари билан мономер $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр комплексларини, умумий ҳолда $4\text{H}_2\text{S}:\text{CaA}$ (M-22) комплексини ҳосил қилиши ва $\sim 0,78$ ммоль/г H_2S молекулалари цеолитнинг катионсиз қисмида адсорбцияланиши аниқланган;

CaA (M-34) цеолитининг Na^+ катионлари билан H_2S молекулалари тетрамер $4\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, Ca^{2+} катионлари билан мономер $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр комплексларини, умумий ҳолда $5\text{H}_2\text{S}:\text{CaA}$ (M-34) комплексини ҳосил қилиши ва $0,8$ ммоль/г H_2S молекулалари цеолитнинг катионсиз қисмида адсорбцияланиши исботланган;

CaA (M-22) ва CaA (M-34) цеолитининг Na^+ катионлари билан COS молекулалари тример $3\text{COS}:\text{Na}^+$, Ca^{2+} катионлари билан мономер $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр комплексларини, умумий ҳолда $4\text{COS}:\text{CaA}$ комплексини ҳосил қилиши аниқланган;

CaA (M-22) ва CaA (M-34) цеолитининг Na^+ катионлари билан этан молекулалари димер $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ ион-молекуляр комплексларини ҳосил қилиши, тажриба босимида Ca^{2+} катионларида адсорбцияланмаслиги исботланган;

CaA (M-22), CaA (M-34) цеолитларининг Na^+ ва Ca^{2+} катионлари билан CH_3SH молекулалари $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ ҳамда $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ мономер ион-молекуляр комплексларини, цеолитларнинг Na^+ катионида адсорбцияланган дастлабки CH_3SH молекулалари билан адсорбат-адсорбат мономер комплексини, умумий ҳолда $3\text{CH}_3\text{SH}:\text{CaA}$ (M-22, M-34) комплексларини ҳосил қилиши аниқланган;

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

CaA (M-22) ва CaA (M-34) цеолитининг бўшлиқларида NH_3 , H_2S , COS , C_2H_6 , CH_3SH молекулалари адсорбциясининг механизмларини амалий ва назарий тадқиқотларидан олинган натижалари асосида маҳаллий хом ашёлардан микроғовакли адсорбентлар олиш имконияти яратилган;

адсорбция механизмлари юқори вакуумли адсорбцион қурилмада микрокалориметрик усули ва МХТН тенгламасининг математик аппаратида аниқлашнинг методикаси ишлаб чиқилган;

“O‘ZLITINEFTGAZ” Акциядорлик жамияти табиий физик кимёвий лабораториясида синов ишлари ўтказилиб цеолит аналогларида табиий газ таркибидан сув, олтингугуртли, этан ва азотли бирикмалардан адсорбциялаб ажратиш олиш имкониятлари яратилган;

“Farg‘ona neftni qayta ishlash zavodi”нинг ишлаб чиқариш ва техник лабораториясида цеолит аналогларида тажриба синов ишлари ўтказилиб

нефтан олинган махсулот (бензин ва дизель ёқилғи)ларини олтингугуртли бирикмалардан адсорбциялаб ажратиб олиш имкониятлари яратилган;

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Кимёвий (элемент) ва физик-кимёвий (калориметрик, дифференциал термокинетик) таҳлил натижалари ишончлилиги лаборатория синовлари билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти амалга оширилган адсорбцион-калориметрик тадқиқот иши кимёвий ва физик адсорбциянинг назарий ривожланиши учун, шунингдек, сорбцион техникада аппаратлар ва жараёнлар бўйича амалий ҳисоблаш учун зарурий бўлган ҳамда ўрганилган тизимларнинг асосий термодинамик функцияларини аниқлашда асос бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти турли физикимёвий табиатдаги молекулаларни цеолитларда сорбциясининг газ фазаси тўйиниш босимигача бўлган тўлиқ механизми ва молекулаларни фаол марказлардаги катионлар билан ҳосил қилган ион-молекуляр комплексларини ўрганилиши модификацияланган янги сорбентларнинг олиниши ва қўлланишига хизмат қилади. Бундан ташқари ОТМ магистрантларига физик ва коллоид кимё фанидан ўтиладиган махсус курсларида қўллашга хизмат қилади.

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

СаА русумидаги цеолитлари аналоглари билан газни сувдан тозалаш «O'ZLITINEFTGAZ» АЈ 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 1,2 мг/л гача камайтириш имконини берган;

СаА русумидаги цеолитлари аналоглари билан газни H_2S , COS ва CH_3SH дан тозалаш «O'ZLITINEFTGAZ» АЈда амалиётга жорий этилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2023 йил 7 августдаги 05-18-8/623-сон маълумотномаси). Натижада газ таркибидаги H_2S 2,9 мг/л дан 0,0031 мг/л, COS ни 0,487 мг/л дан 0,0031 мг/л ва метилмеркаптан 0,8954 мг/л дан 0,00021 мг/л гача камайтириш имконини берган;

СаА русумидаги цеолитлар аналоглари билан газни олтингугуртли бирикмалардан тозалаш усули «O'ZLITINEFTGAZ» АЈда амалиётга жорий этилган («Ўзбекнефтгаз» АЖнинг 2023 йил 7 августдаги 05-18-8/623-сон маълумотномаси). Натижада, газ таркибини аммиак 3,2 мг/л дан 1,5 мг/л ва этан 1,5 мг/л дан 0,51 мг/л гача камайтириш имконини берган;

СаА русумидаги цеолитлар аналоглари билан нефт махсулотлари таркибида мавжуд бўлган H_2S ва COS каби қўшимча бирикмалардан, шунингдек CH_3SH ва C_2H_6S дан тозалаш усули «Фарғона НКИЗ» МЧЖда амалиётга жорий этилган («Фарғона НКИЗ» МЧЖ нинг 2023 йил 04 сентябрдаги 01-02/2001-сон маълумотномаси). Натижада, нефт таркибини H_2S дан 98%, CH_3SH ва C_2H_6S дан 93% гача тозалаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 10 та халқаро, жумладан 2 та Scopus базасидаги ва 8 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 29 та илмий иш нашр этилган, шундан 1 та монография, ЎзР ОАКнинг илмий ишлар учун натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 10 та мақола, жумладан, 7 та республика ва 3 та хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, олтита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 215 бетни ташкил этди.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

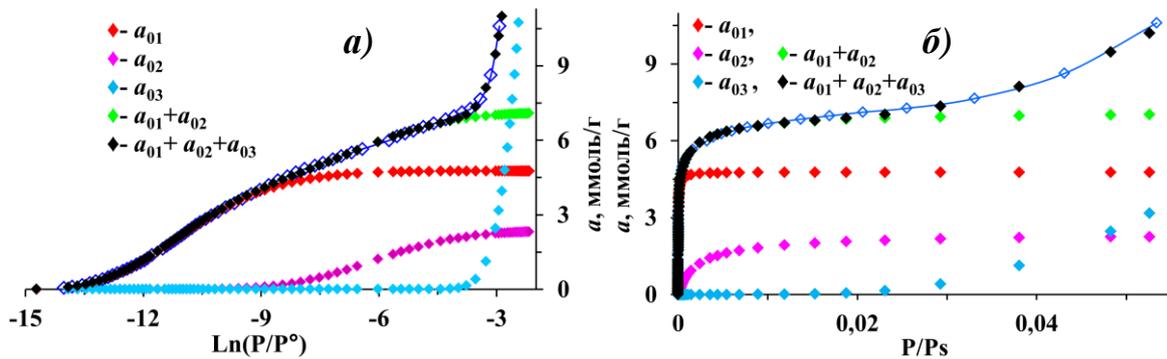
Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги, мақсад ва вазифалар, муаммони ўрганилганлик даражаси, тадқиқот усуллари, объекти ва предмети, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантириш йўналишига мувофиқлиги, тадқиқот илмий янгилиги ва амалий натижалари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

Диссертациянинг «**ЛТА русумидаги цеолитлар фаол марказларинг тузилиши, таркиби, физик-кимёвий хусусиятлари ва хоссалари**» деб номланган 1-бобида бутун дунёдаги тадқиқотчилар томонидан турли усуллар билан синтезланган цеолитларнинг батафсил тузилиши, хусусан, уларнинг ғовақлари ва фаол марказларидаги катионлар сони ва жойлашуви кўрсатилган. Шунингдек, бу бобда цеолитларнинг ўзига хос хоссалари, жумладан, сирт кимёси, каттик фазаларнинг микроғовақ тузилиши ва уларнинг фаол марказлари билан адсорбцион ўзаро таъсири шарҳланган.

Диссертациянинг «**ЛТА русумидаги цеолитларда аммиак молекуласининг адсорбцияси**» деб номланган 2-бобида СаА (М-22) ва СаА (М-34) цеолитларида NH_3 адсорбциясининг изотермалари, дифференциал иссиқлиги (Q_d), энтропияси (S_d), иссиқлик мувозанат вақти (τ) ва улар асосидаги, ҳамда МХТНда қайта тавсифланган изотерманинг математик аппарати тенгламаси асосидаги адсорбция механизми батафсил ёритилган.

СаА (М-22) цеолитида NH_3 адсорбцияси. 1а,б-расмларда СаА (М-22) цеолитида NH_3 адсорбция изотермалари келтирилган. Кичик тўйинишларда NH_3 мустаҳкам ион-молекуляр комплекс боғланишда эканлигини кўрсатади. Изотерма $P/P_s=0,0534$ (467 мм.см.уст.)да 10,36 ммоль/г гача етказилган. Тўла адсорбциянинг 30 % қисми 0,34 мм.см.уст., 40 % қисми 1 мм.см.уст., 50 % қисми 6 мм.см.уст., 60 % қисми 24 мм.см.уст., 65 % қисми 50 мм.см.уст., 81 % қисми 377 мм.см.уст. босимигача адсорбцияланади. 3 ммоль/г ва $P/P_s=3,5 \cdot 10^{-4}$ (0,34 мм.см.уст.)да 0,76 ммоль/г (Na^+ миқдори)га каррали $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$, $P/P_s=6 \cdot 10^{-4}$ (6 мм.см.уст.) ва 5 ммоль/г да 1,9 ммоль/г (Ca^{2+} миқдори)га каррали $1\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$, 6,8 ммоль/г ва $P/P_s=0,0137$ (120 мм.см.уст.) да

$2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$, кейинги молекулалар дастлаб адсорбцияланган NH_3 молекулалари билан 8,7 ммоль/г ва $P/P_s=0,05$ (380 мм.см.уст.) $\text{Ca}^{2+}:\text{2NH}_3:\text{NH}_3$ ни, ~10,6 ммоль/г ва $P/P_s=0,054$ (467 мм.см.уст.)да $\text{Ca}^{2+}:\text{2NH}_3:\text{2NH}_3$ ни, умумий ҳолда $8\text{NH}_3:\text{CaA}(\text{M-22})$ комплексларини ҳосил қилади.



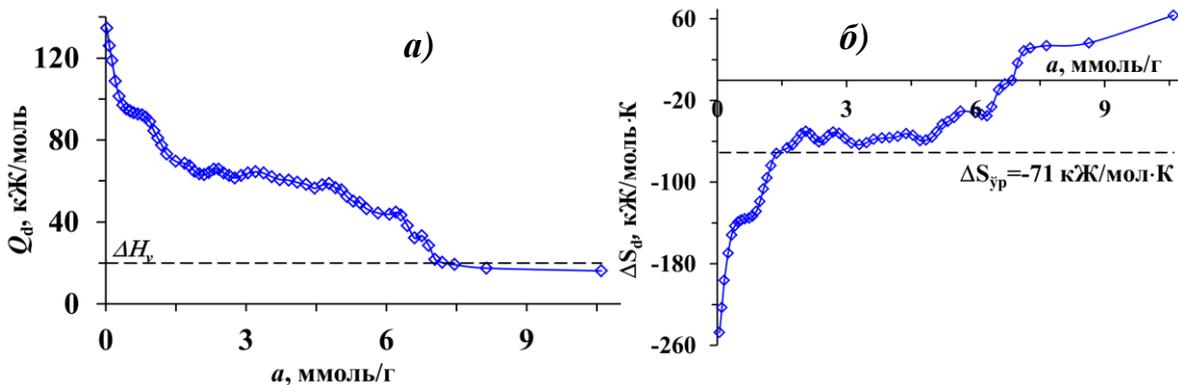
1-расм. СаА (М-22) цеолитида NH_3 молекулалари адсорбция изотермаси (◇-тажриба, ◆, ◆, ◆, ◆-МХТН тенгламасида ҳисобланган қийматлари).

$\ln(P/P_s)$ координатасидаги изотермадан Na^+ ва Ca^{2+} нинг миқдорига мос равишда комплекслар ҳосил бўлиши кўринадди. СаА (М-22) цеолитида NH_3 адсорбция изотермаси 3 ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тавсифланади:

$$a = 4,77 \exp[-(A/28.78)^7] + 2,344 \exp[-(A/16.82)^4] + 53,1 \exp[-(A/5.25)^3] \quad (1)$$

МХТН қийматлари тажрибада қийматларига мос келади. Тенгламанинг дастлабки 2 ҳадлари NH_3 молекулаларини цеолитнинг Na^+ ва Ca^{2+} катионли актив марказларида адсорбцияланиши ифода қилади.

2б,в-расмларда СаА (М-22) цеолитида NH_3 адсорбциясининг энтальпия (а) ва энтропия ўзгариши (б) келтирилган. Энтальпия 0,37 ммоль/г да ~135 кЖ/моль дан 97 ммоль/г гача чизикли камайиб $\text{NH}_3:\text{2Na}^+$ ни, 0,76 ммоль/г да Na^+ қайта тақсимланиб $1\text{NH}_3:\text{Na}^+$, 1,5 ммоль/г ва 70 кЖ/моль да $2\text{NH}_3:\text{Na}^+$, 2,2 ммоль/г ва 63 кЖ/моль да $3\text{NH}_3:\text{Na}^+$, 64 кЖ/моль ва 3 ммоль/г да тетрамер $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$, 4,9 ммоль/г ва 58 кЖ/моль да мономер $1\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$, 6,8 ммоль/г да энтальпия NH_3 нинг конденсация энтальпиясигача камайиб димер $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ комплексларини шакллантириб цеолит катионларида сорбцияланиш тугайди, 2 та NH_3 (3,8 ммоль/г) молекулалари ўзаро сорбцияланади.

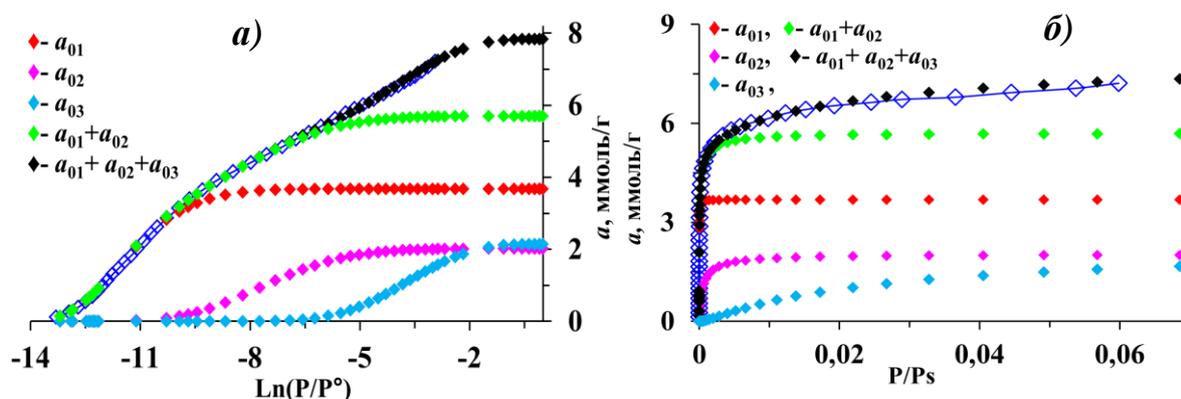


2-расм. СаА (М-22)да NH_3 адсорбциясининг дифференциал энтальпияси (а) ва энтропия ўзгариши (б)

Адсорбция энтропияси ҳосил бўладиган механизмларга мос равишда ўзгаради ва у суяқ NH_3 нинг энтропиясидан пастда жойлашган бўлиб NH_3 молекулалари ҳаракатчанлиги чекланган ҳолда бўлади (2б-расм). Энтропия

цеолит таркибидаги Na^+ ва Ca^{2+} миқдорларига мос равишда ўзгаради. 26-расмдан 3 ммоль/г да Na^+ , 6,8 ммоль/г да Ca^{2+} катионлари билан $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$ ва $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ шакллантириши яққол кўринади. Ўртача энтропия ўзгариши -71 Ж/моль·К га тенг бўлиб NH_3 молекулаларининг ҳаракатчанлиги етарли даражада чекланганлигини ифодалайди. Энтропия ўзгариши NH_3 цеолитнинг Na^+ ва Ca^{2+} катионларида $6\text{NH}_3:\text{CaA}(\text{M-34})$, 10,6 ммоль/г да $\text{Ca}^{2+}:2\text{NH}_3:2\text{NH}_3$, умумий ҳолда $8\text{NH}_3:\text{CaA}(\text{M-22})$ ҳосил бўлишини тасдиқлайди.

CaA (M-34) цеолитида NH_3 адсорбцияси. За,б-расмларда CaA (M-34) да NH_3 адсорбциясининг изотермалари келтирилган. $P/P_s=3,73 \cdot 10^{-6}$ да адсорбция 0,12 ммоль/г га тенг, яъни NH_3 мустаҳкам ион-молекуляр комплекс боғланишда эканлигини кўрсатади. Изотерма $P/P_s=0,06$ ($P=524$ мм.см.уст.)да 7,22 ммоль/г гача олиб борилди. Тўла адсорбциянинг 40 % қисми 0,37 мм.см.уст., 53 % қисми 1 мм.см.уст., 50 % қисми 0,77 мм.см.уст., 69 % қисми 10 мм.см.уст., 82 % қисми 50 мм.см.уст., 96 % қисми 389 мм.см.уст. босимигача адсорбцияланади. Бошланғич соҳада $P/P_s=0,0001143$ ($P=1$ мм.см.уст., ($k=53\%$)) ва 3,85 ммоль/г гача босим жуда секин ортади. 3,85 ммоль/г адсорбция Na^+ миқдори (0,96 ммоль/г)дан 4 марта катта, яъни NH_3 молекуласи Na^+ билан $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$, $P/P_s=0,0046$ ($P=40$ мм.см.уст.) ва 5,75 ммоль/г да $1\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ ($k=80\%$) шаклланади, $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ комплекс ҳосил бўлишида эса P/P_s қурилманинг тажриба ўтказиш мумкин бўлган диапазони ($P/P_s=0,06$ ёки $P=526$ мм.см.уст.)гача кескин ортади, умумий ҳолда Na^+ ва Ca^{2+} билан $6\text{NH}_3:\text{Me}$ механизмларини ҳосил қилиб CaA (M-34) да NH_3 адсорбцияси тугайди. $\text{Ln}(P/P_s)$ координатасидаги изотермадан Na^+ ва Ca^{2+} нинг миқдорига мос равишда комплекслар ҳосил бўлиши яққол кўринади.



3-расм. CaA (M-34)да NH_3 адсорбциясининг изотермаси (\diamond -тажриба, \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge -МХТН тенгласида ҳисобланган қийматлари).

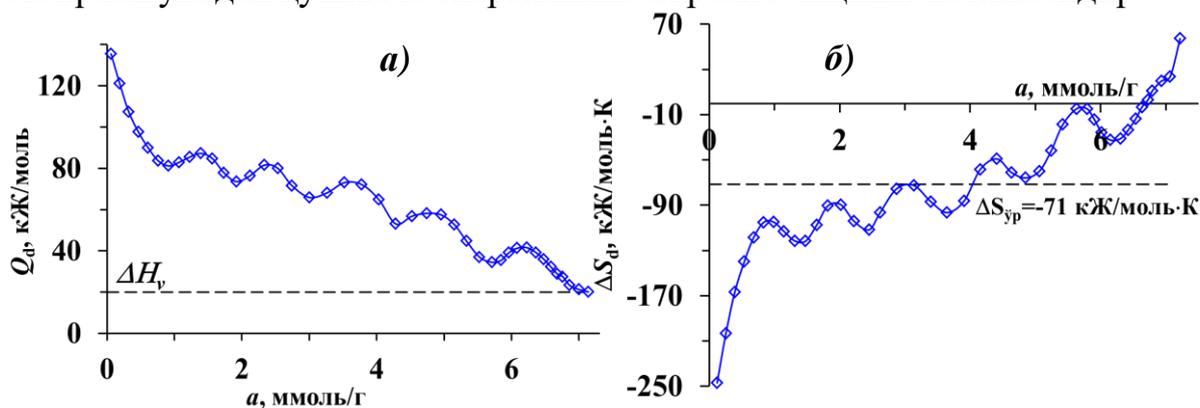
CaA (M-34) цеолитида NH_3 адсорбция изотермаси уч ҳадли МХТН тенгласи ёрдамида тавсифланади:

$$a=3,678\exp[-(A/29.55)^{10}]+2,05\exp[-(A/20.52)^5]+2,143\exp[-(A/10.63)^3] \quad (2)$$

МХТН қийматлари тажриба қийматларига мос келади. Тенгламанинг 1-ҳади Na^+ , 2- ва 3-ҳадлари Ca^{2+} катионида мос равишда $1\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ ва $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ ҳосил бўлишдаги механизмларни тасдиқлайди.

4б,в-расмларда CaA (M-22) цеолитида NH_3 адсорбциясининг энтальпия (а) ва энтропия ўзгариши (б) келтирилган. Дифференциал энтальпия 0,96 ммоль/г да ~ 136 кЖ/моль дан 81 моль/г гача камайиб $1\text{NH}_3:\text{Na}^+$, 1,92 ммоль/г

ва 74 кЖ/моль да $2\text{NH}_3:\text{Na}^+$, 2,9 ммоль/г ва 68 кЖ/моль да $3\text{NH}_3:\text{Na}^+$, 70 кЖ/моль ва 3,85 ммоль/г да $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$, 34,5 кЖ/моль ва 5,75 ммоль/г да Ca^{2+} да $1\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$, сўнг энтальпия 20 кЖ/моль гача камайиш билан димер $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ комплексларини шакллантириб СаА (М-34) цеолитида адсорбция жараёни тугайди. Ҳар бир комплекс шаклланишидан сўнг адсорбция энтальпиясининг ортиши NH_3 молекулаларининг ўзаро Ванн-дер-Ваальс таъсирлашувидан қўшимча энергиянинг ажралиб чиқиши натижасидир.

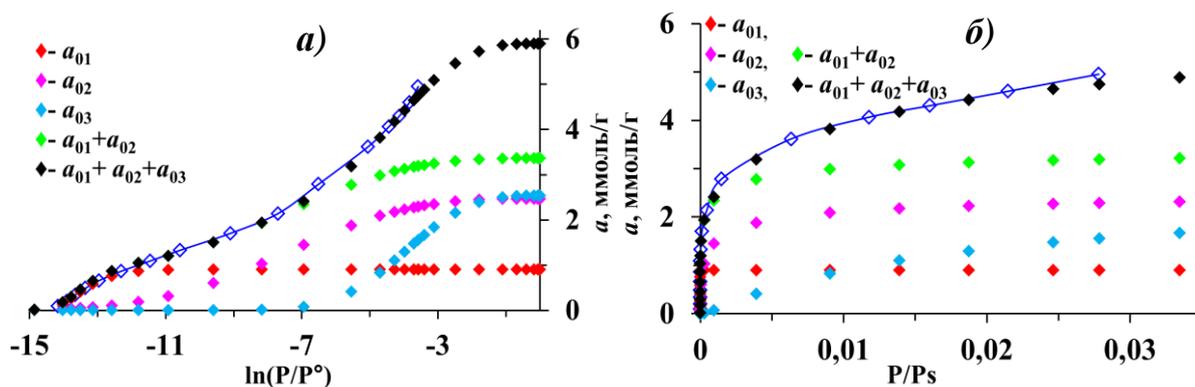


4-расм. СаА (М-34)да NH_3 адсорбциясининг дифференциал энтальпияси (а) ва энтропия ўзгариши (б)

Энтропияси ўзгаришидаги экстримумлар ҳар бир ҳосил бўладиган механизмларга мос келади ва умумий ҳолда у суюқ NH_3 нинг энтропия қийматидан етарлича пастда жойлашган, яъни NH_3 молекулаларининг ҳаракатчанлиги чекланган бўлади (4б-расм). Энтропиянинг ўзгариши изотерма ва энтальпияда ҳосил бўлган ион-молекуляр механизмларни тасдиқлайди ва цеолит таркибидаги Na^+ ва Ca^{2+} миқдорларига мос равишда ўзгаради. 4б-расмдан 3,85 ммоль/г да Na^+ , 7,66 ммоль/г да Ca^{2+} катионлари билан мос равишда $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$ ва $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ комплексларни шакллантириши кўринади. Ўртача энтропия ўзгариши $-72 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ га тенг бўлиб, NH_3 нинг ҳаракатчанлиги етарли даражада чекланганлигини ифодалайди. Энтропия ўзгариши умумий ҳолда NH_3 нинг Na^+ ва Ca^{2+} катионлари билан $6\text{NH}_3:\text{Me}$ ион-молекуляр механизмни ҳосил қилишини тасдиқлайди.

Диссертациянинг «ЛТА русумидаги цеолитларда водород сульфид молекулаларининг адсорбцияси» деб номланган 3-бобида СаА (М-22) ва СаА (М-34) цеолитларида H_2S адсорбциясининг изотермалари, дифференциал энтальпияси (Q_d), энтропияси (S_d), иссиқлик мувозанат вақти (τ) ва улар асосидаги, ҳамда МХТНда ифодаланган изотерманинг математик аппарати тенгламаси асосидаги адсорбция механизми батафсил ёритилган.

СаА (М-22) цеолитида H_2S адсорбцияси. 5а,б-расмларда СаА (М-22) цеолитида H_2S адсорбциясининг изотермалари келтирилган. Кичик тўйинишларда $P/P_s=7,1\cdot 10^{-7}$ да адсорбция 0,092 ммоль/г га тенг. Бу H_2S мустаҳкам боғланишда эканлигини кўрсатади. Изотерма $P/P_s=0,0278$ ($P=549 \text{ мм.см.уст.}$)да 4,95 ммоль/г гача етказилган. Тўла адсорбциянинг 22 % қисми 0,75 мм.см.уст., 43 % қисми 4 мм.см.уст., 56 % қисми 10 мм.см.уст., 82 % қисми 78 мм.см.уст., 83 % қисми 100 мм.см.уст., 87 % қисми 172 мм.см.уст., 93 % қисми 317 мм.см.уст. босимигача адсорбцияланади.



5-расм. CaA (M-22)да H₂S адсорбциясининг изотермаси (◇-тажриба, ◆, ◆, ◆, ◆, ◆-МХТН тенгламасида ҳисобланган қийматлари).

5а-расмдан ~2,3 ммоль/г ва $P/P_s=4,5 \cdot 10^{-5}$ ($P=4$ мм.см.уст.)да 0,76 ммоль/г (Na^+ миқдори)га қаррали кетма-кетликда $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ ни шакллантириши ($k=44\%$), шу комплексдан бошлаб P/P_s нинг кескин ортиши H_2S нинг Ca^{2+} да адсорбцияланиши ва 4,95 ммоль/г да $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$, умумий ҳолда $4\text{H}_2\text{S}:\text{Me}$ комплексини ҳосил қилиб CaA (M-22) да H_2S сорбцияси тугагини, шунингдек изотерманинг $\ln(P/P_s)$ графигидан (5б-расм) Na^+ ва Ca^{2+} нинг миқдорига мос равишда комплекслар ҳосил бўлишини кўрсатади.

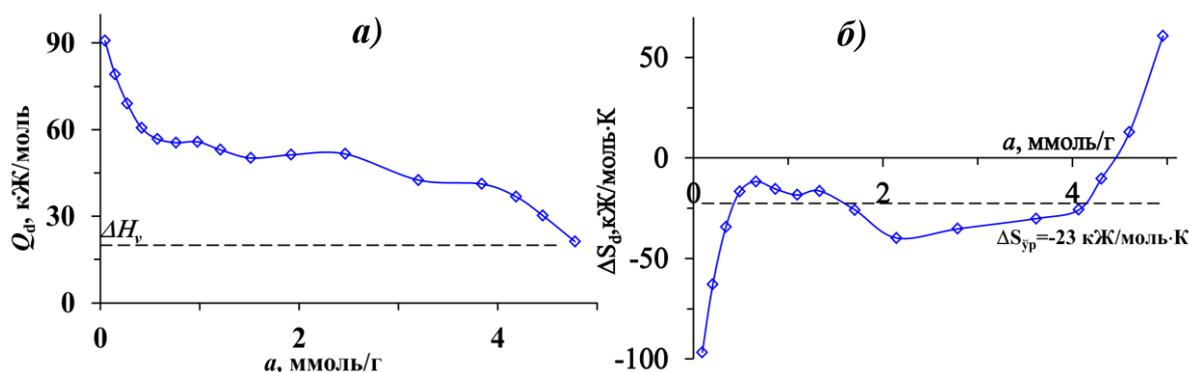
CaA (M-22) цеолитида H_2S адсорбция изотермаси 3 ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тавсифланади:

$$a=0,9\exp[-(A/34,35)^2]+2,465\exp[-(A/21,54)^3]+2,54\exp[-(A/11,42)^3] \quad (3)$$

МХТН қийматлари тажриба қийматларига мос келади. Тенгламанинг 1-ҳади Na^+ , 2-ҳади H_2S нинг асосан Na^+ да $2\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ ҳосил қилиши ва қисман Ca^{2+} да, 3-ҳади Ca^{2+} катионида адсорбцияланиш механизмларини тасдиқлайди.

5б,в-расмларда CaA (M-22) цеолитида NH_3 адсорбциясининг энтальпия (а) ва энтропия ўзгариши (б) келтирилган. Бошланғич соҳада энтальпия ~91 кЖ/моль дан 56 кЖ/моль гача камайиб, 0,76 ммоль/г адсорбцияда поғона ҳосил қилади. 0,76 ммоль/г адсорбция миқдори цеолит таркибидаги Na^+ миқдорига тенг, яъни адсорбат/адсорбент $1\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ комплексини ҳосил қилади. 1,5 ммоль/г да 50 кЖ/моль гача камайиб $2\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, 2,3 ммоль/г да энтальпия 52 кЖ/моль гача ортиб $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ комплексини шакллантириши билан H_2S нинг Na^+ катионларида сорбцияланиши тугайди. Моно- ва димер комплекслари ҳосил бўлгандан сўнг энтальпиянинг 2 кЖ/моль га ортиши H_2S нинг ўзаро кучсиз Ваан-дер-Ваальс таъсир кучи натижасида қўшимча энергиянинг ажралиб чиқиши натижасидир. 4,2 ммоль/г да энтальпия 37 кЖ/моль гача камайиб H_2S молекулалари Ca^{2+} катионлари билан $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ ни шакллантиради ва 4,95 ммоль/г да H_2S нинг конденсация иссиқлиги 20 кЖ/моль гача камайиб мазкур цеолитда адсорбция жараёни яқунланади.

CaA (M-22) цеолитида H_2S молекулалари адсорбциясининг энтропия ўзгариши (ΔS_a) 6б-расмда келтирилган. Энтропиясининг ўзгаришидаги экстримумлар ҳосил бўладиган механизмларни тўла тасдиқлайди, жумладан энтропиянинг 2,3 ммоль/г дан ~4,2 ммоль/г гача ($\Delta a \sim 1,9$ ммоль/г, бу Ca^{2+} миқдорига тенг) чизикли ўзгариши асосида H_2S молекулаларининг Ca^{2+} катионларида $\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр ҳосил қилиш механизми аниқланди.



6-расм. CaA (M-22)да H₂S адсорбциясининг дифференциал энтальпияси (а) ва энтропия ўзгариши (б)

Энтропия ўзгариши умумий ҳолда суяқ H₂S нинг энтропия қийматидан пастда жойлашган, яъни H₂S молекулаларининг ҳаракатчанлиги чекланган бўлади. Энтропиянинг ўзгариши изотерма ва энтальпияда ҳосил бўлган ион-молекуляр механизмларга тасдиқлайди ва цеолит таркибидаги Na⁺ ва Ca²⁺ миқдорларига қаррали равишда ўзгаради. 2,3 ммоль/г да Na⁺ да ва 4,2 ммоль/г да Ca²⁺ катионлари билан мос равишда 3H₂S:Na⁺ ва 1H₂S:Ca²⁺ комплексларни шакллантириши яққол кўринади. Ўртача энтропия ўзгариши - 23 Ж/моль·К га тенг бўлиб, H₂S молекулаларининг ҳаракатчанлиги қисман чекланганлиги ифодалайди. Энтропия H₂S нинг Na⁺ ва Ca²⁺ катионлари билан 4H₂S:Me ион-молекуляр механизмларини ҳосил қилишини тасдиқлайди.

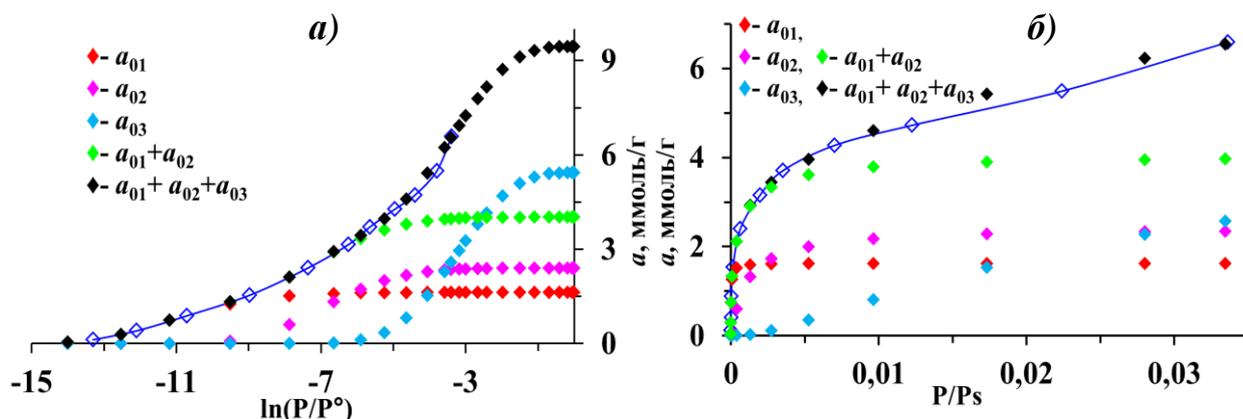
CaA (M-34) цеолитида H₂S адсорбцияси. 7а,б-расмларда CaA (M-34) да H₂S адсорбциясининг изотермалари келтирилган. Кичик тўйинишларда P/P_s=1,67·10⁻⁶ да адсорбция 0,12 ммоль/г га тенг. Бу H₂Sнинг мустаҳкам боғланишда эканлигини кўрсатади. Изотерма P/P_s=0,0336 (P=582 мм.см.уст.) да 6,6 ммоль/г гача етказилган. Тўла адсорбциянинг 23 % қисми 2,27 мм.см.уст. гача, 36 % қисми 11,4 мм.см.уст. гача, 47 % қисми 35 мм.см.уст. гача, 56 % қисми 87 мм.см.уст. гача ва 71 % қисми 311 мм.см.уст. гача, 83 % қисми 477 мм.см.уст. гача адсорбцияланади. Изотерма ~0,96 ммоль/г гача чизиқли ўзгаришида H₂S молекулалари Na⁺ катионлари билан 1H₂S:Na⁺, P/P_s=3,8·10⁻⁴ (P=6,8 мм.см.уст.) да 2-чизиқли ўзгариш билан ~1,92 ммоль/г да 2H₂S:Na⁺, 2,88 ммоль/г ва P/P_s=0,001 (P=15 мм.см.уст.) да 3H₂S:Na⁺, 3,84 ммоль/г ва P/P_s=0,004 (P=90 мм.см.уст.) да 4H₂S:Na⁺, P/P_s=0,0278 (P=582 мм.см.уст.) ва 5,75 ммоль/г да 1H₂S:Ca²⁺, умумий ҳолда 5H₂S:Me комплексини билан ~6,6 ммоль/г адсорбцияда H₂S нинг сорбцияси тугайди. CaA (M-34) цеолитида H₂S адсорбция изотермаси 3 ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тавсифланади:

$$a=1,62\exp[-(A/29,17)^7]+2,4\exp[-(A/18,57)^5]+5,43\exp[-(A/9,43)^3] \quad (4)$$

МХТН қийматлари тажриба қийматларига тўла мос келади. Тенгламанинг дастлабки икки ҳадлари H₂S молекулаларининг цеолитни Na⁺ катионли фаол марказларида 4H₂S:Na⁺ ва 2-ҳади 1H₂S:Ca²⁺ ҳосил бўлишини тасдиқлайди. Изотерманинг Ln(P/P_s) даги графиги (7б-расм) Na⁺ ва Ca²⁺ нинг миқдорига мос равишда комплекслар ҳосил бўлишини кўрсатади.

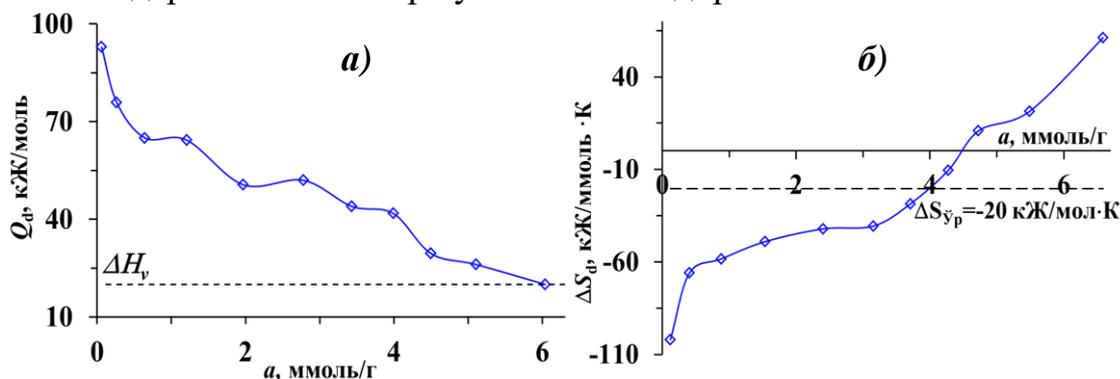
7-расмда CaA (M-34) цеолитида H₂S адсорбциясининг энтальпия (а) ва энтропия ўзгариши (б) келтирилган. Бошланғич соҳада энтальпия ~91

кЖ/моль га тенг. 0,96 ммоль/г да 65 кЖ/моль гача камайиб $1\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, 1,92 ммоль/г да 50 кЖ/моль гача камайиб $2\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, 2,9 ммоль/г ва 52 кЖ/моль гача ортиб $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, 3,9 ммоль/г адсорбция ва 42 кЖ/моль да тетрамер $4\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ комплексларини шакллантириб Na^+ да адсорбция жараёни тугайди.



7-расм. СаА (М-34)да H_2S адсорбциясининг изотермаси (\diamond -тажриба, \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge -МХТН тенгламасида ҳисобланган қийматлари).

H_2S нинг моно- ва димер комплекслар ҳосил қилганидан сўнг энтальпиянинг қисман (2 кЖ/моль га) ортиши H_2S молекулаларининг ўзаро кучсиз Ван-дер-Ваальс таъсир кучи натижасидир.

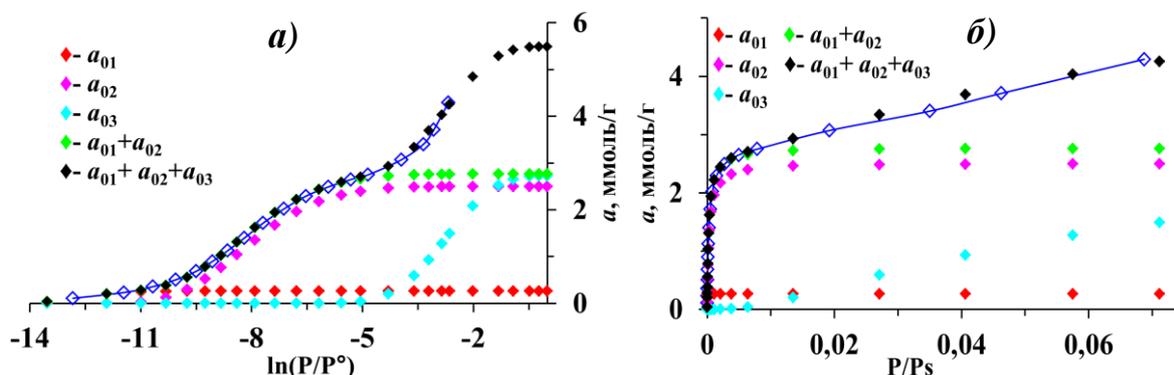


8-расм. СаА (М-34)да H_2S адсорбциясининг дифференциал энтальпияси (а) ва энтропия ўзгариши (б)

СаА (М-34) цеолитида H_2S молекулалари адсорбциясининг энтропия ўзгариши (ΔS_a) 8б-расмда келтирилган. Унинг ўзгаришидаги экстримумлар ҳосил бўладиган механизмларни тасдиқлайди. Энтропия -102 Ж/моль·К дан -58 Ж/моль·К гача ортиб поғона ҳосил қилиш билан $1\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, 3,9 ммоль/г адсорбцияда -27 Ж/моль·К гача чизикли ортиб ди-, три- ва тетрамер $4\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, 5,75 ммоль/г да 25 Ж/моль·К гача ортиб $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ комплексларини ҳосил қилади. Энтропия ўзгаришининг ўртача қиймати -20 Ж/моль·К га тенг бўлиб, H_2S молекулари ҳаракатчанлиги чекланганлигини ифодалайди.

Диссертациянинг «ЛТА русумидаги цеолитларда карбонил сульфид молекулаларининг адсорбцияси» деб номланган 4-бобда СаА (М-22) ва СаА (М-34) цеолитларида COS адсорбциясининг изотермаси, дифференциал иссиқлиги (Q_d), энтропия ўзгариши (S_d), иссиқлик мувозанат вақти (τ) ва улар асосидаги, ҳамда МХТНда қайта тавсифланган изотерманинг математик аппарати тенгламаси асосидаги адсорбция механизми батафсил ёритилган.

CaA (M-22) цеолитида COS адсорбцияси. 9а,б-расмларда COS молекулаларининг CaA (M-22) цеолитида адсорбциясининг P/P_s ва $\ln(P/P_s)$ координаталаридаги тажриба қийматлари ва МХТН тенгламасининг ҳар бир ҳадлари билан ҳисобланган изотермалари келтирилган. Изотерма $P/P_s=0,0687$ ($P=510$ мм.см.уст.) да 4,3 ммоль/г адсорбция миқдоригача етказилди. Тўла адсорбциянинг 26 % қисми 2 мм.см.уст. гача, 47 % қисми 9 мм.см.уст. гача, 58 % қисми 30 мм.см.уст. гача, 65 % қисми 100 мм.см.уст.гача ва 86 % қисми 376 мм.см.уст. гача адсорбцияланади. 4,3 ммоль/г адсорбциядаги эгилиш COSнинг кейинги сорбцион фаол марказда (4,3 ммоль/г гача COSнинг Na^+ билан тример ва Ca^{2+} билан мономер комплекслари ҳосил бўлади) сорбцияланишини ифодалайди. $\sim 0,76$ ммоль/г адсорбция миқдорида COS молекулалари Na^+ билан $1\text{COS}:\text{Na}^+$ комплексини шакллантиради. 2,3 ммоль/г да изотерма $P/P_s=0,00145$ ($P=16,3$ мм.см.уст.) гача чизиқли ўзгариш қиймати Na^+ миқдоридан 3 марта катталиги COS нинг кетма-кет равишда $3\text{COS}:\text{Na}^+$ тримергача бўлган комплексларини шакллантиришини ифодалайди. 2,3 ммоль/г дан бошлаб COS молекулалари Ca^{2+} да адсорбциялана бошлайди. $P/P_s=0,0687$ ($P=510$ мм.см.уст.) да ва 4,29 ммоль/г да $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ комплекси билан, умумий ҳолда адсорбат/адсорбент $4\text{COS}:\text{Me}$ комплексини ҳосил қилиб CaA (M-22) цеолитда COSнинг адсорбцияси тугайди.



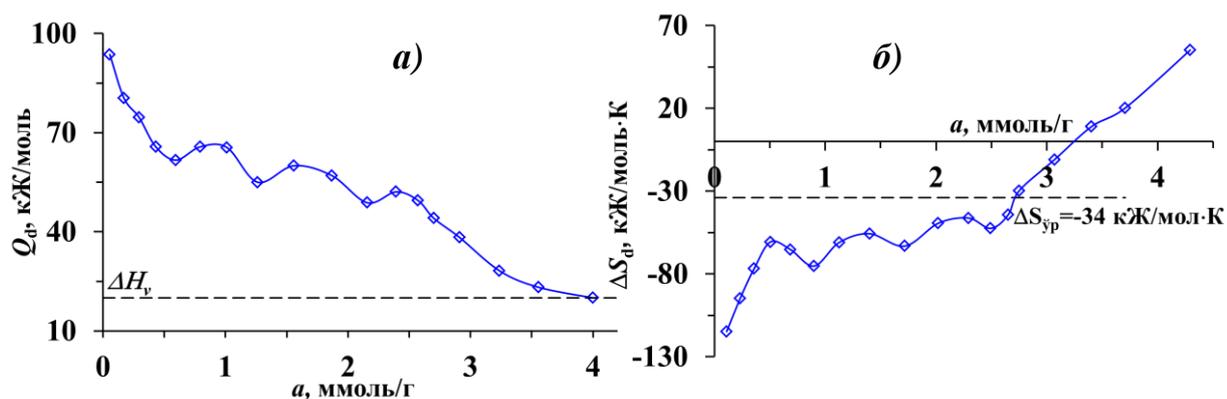
9-расм. CaA (M-22)да COS адсорбциясининг изотермаси (\diamond -тажриба, \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge - МХТН тенгламасида ҳисобланган қийматлари).

CaA (M-22) цеолитида COS адсорбция изотермаси 3 ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тавсифланади:

$$a=0,265\exp[-(A/32,65)^{16}]+2,5\exp[-(A/21,62)^6]+2,724\exp[-(A/7,88)^3] \quad (5)$$

МХТН қийматлари тажриба қийматларига тўла мос келади. Тенгламанинг дастлабки 2 ҳадлари COS нинг Na^+ да $3\text{COS}:\text{Na}^+$ ва 3-ҳади $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ ҳосил бўлишини тасдиқлайди. Изотерманинг $\ln(P/P_s)$ даги графиги (9б-расм) Na^+ ва Ca^{2+} нинг миқдорига мос равишда комплекслар ҳосил бўлишини кўрсатади.

10а,б-расмларда CaA (M-22) цеолитида COS адсорбциясининг энтальпия (а) ва энтропия ўзгариши (б) келтирилган. Бошланғич соҳадаги адсорбция энтальпияси ~ 91 кЖ/моль га тенг. Адсорбция миқдори ортиши билан 0,6 ммоль/г да 62 кЖ/моль гача камайдди. 0,76 ммоль/г да 66 кЖ/моль гача ортиб поғона билан $1\text{COS}:\text{Na}^+$, 1,56 ммоль/г да 60 кЖ/моль гача ортиб $2\text{COS}:\text{Na}^+$, $\sim 2,2$ ммоль/г $3\text{COS}:\text{Na}^+$ комплекс билан Na^+ рида адсорбция жараёни тугайди. 4,2 ммоль/г COS молекулалари Ca^{2+} билан $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ комплексини ҳосил қилиб энтальпия 20 кЖ/моль гача камайиб адсорбция яқунланади.

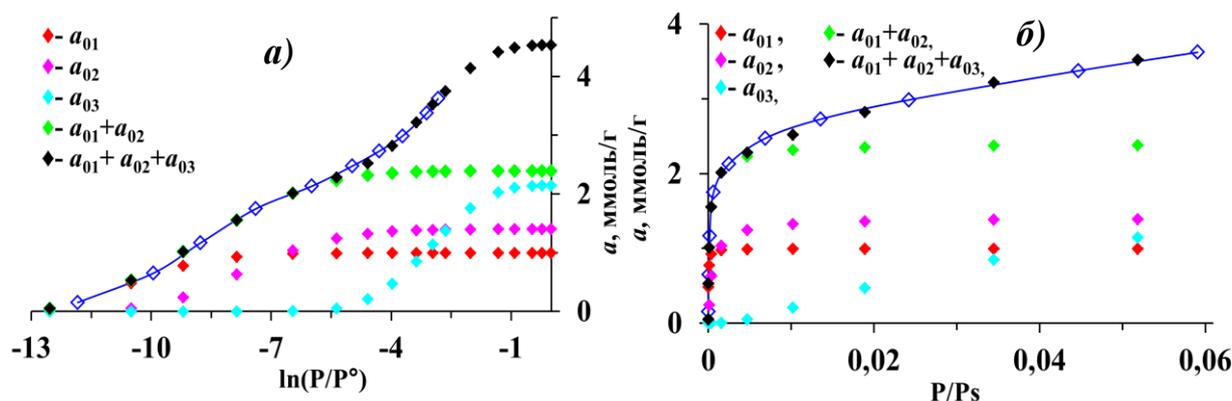


10-расм. СаА (М-22)да СОS адсорбциясининг дифференциал энтальпияси (а) ва энтропия ўзгариши (б)

СаА (М-22) да СОS адсорбция энтропияси ўзгаришининг адсорбцион тўйинишга боғлиқлиги 10б-расмда келтирилган. Адсорбция энтропияси суяқ СОSнинг энтропиясидан пастда жойлашган ва адсорбцияси 2 та 0,76 ммоль/г га, 1 та 1,89 ммоль/г га қаррали бўлган, ҳамда 0,6 ммоль/г даги суяқ СОSнинг энтропиясидан юқорида жойлашган поғонали соҳалардан иборат. Энтропия -115 Ж/моль·К дан 0,76 ммоль/г да -68 Ж/моль·К гача камайиб 1СОS:Na⁺, 1,55 ммоль/г да -68 Ж/моль·К гача камайиб 2СОS:Na⁺, 2,2 ммоль/г ва -63 Ж/моль·К гача камайиб 3СОS:Na⁺, 4,3 ммоль/г да энтропия 55 Ж/моль·К гача ортиб 1СОS:Ca²⁺ комплексларини ҳосил қилади. Na⁺ катионидаги комплекслар ҳосил бўлишида энтропиянинг дастлаб қисман камайиши, сўнг ортиши СОS молекулаларининг ўзаро таъсирида иссиқлик ажралиб чиқиши ва СОS молекулаларининг локализацияси қийинлашганлиги учун унинг ҳаракатчанлигининг чекланиши билан боғлиқ.

СаА (М-34) цеолитида СОS адсорбцияси. 11а,б-расмларда СаА (М-34) цеолитида СОS адсорбцияси изотермалари келтирилган. Кичик тўйинишдаги 0,15 ммоль/г да $P/P_s=7,2 \cdot 10^{-6}$ ($P=0,05$ мм.см.уст.)га тенг. Изотерма $P/P_s=0,06$ ($P=588$ мм.см.уст.) да 3,62 ммоль/г гача етказилган. Тўла адсорбциянинг 31 % қисми 2 мм.см.уст., 75 % қисми 144 мм.см.уст., 83 % қисми 264 мм.см.уст., 93 % қисми 423 мм.см.уст. босимгача сорбцияланади.

Изотерманинг $P/P_s=7,2 \cdot 10^{-6}$ қиймати цеолит матричасида СОS молекулалари мустаҳкам ион-молекуляр комплекс боғланишда эканлигини кўрсатади. Изотерма $P/P_s=5,8 \cdot 10^{-4}$ ($P=15$ мм.см.уст.) ва ~1,9 ммоль/г адсорбция миқдоригача чизиқли равишда ўзгаради. Бу адсорбция қиймати цеолитнинг таркибидаги Na⁺ нинг миқдори 0,96 ммоль/г дан 2 марта катта, яъни ~1,9 ммоль/г адсорбция миқдорида СОS молекулалари цеолит таркибидаги Na⁺ билан кетма-кет равишда 2СОS:Na⁺ комплексларини ҳосил қилади. 2-чизиқли ўзгариш 2,9 ммоль/г адсорбция ва изотерманинг $P/P_s=0,0242$ ($P=263$ мм.см.уст.) га тўғри келади. Бу қийматда СОS молекулалари Na⁺ билан 3СОS:Na⁺ комплексини ҳосил қилиб СОS нинг Na⁺ катионларида адсорбция жараёни яқунланади. 3СОS:Na⁺ комплекси ҳосил бўлишидан сўнг мувозанат босимининг кескин 2 марта ортиши ҳам буни тасдиқлайди.



11-расм. СаА (М-34)да COS адсорбциясининг изотермаси (\diamond -тажриба, \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge -МХТН тенгламасида ҳисобланган қийматлари).

Нисбий босимнинг $P/P_s=0,059$ ($P=588$ мм.см.уст.) ва $3,6$ ммоль/г да умумий ҳолда адсорбат/адсорбент $3,5\text{COS}:\text{Me}$ комплексини ҳосил қилиб СаА (М-34) цеолитда COSнинг сорбцияси яқунланади.

СаА (М-34) цеолитида COS адсорбция изотермаси уч ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тавсифланади:

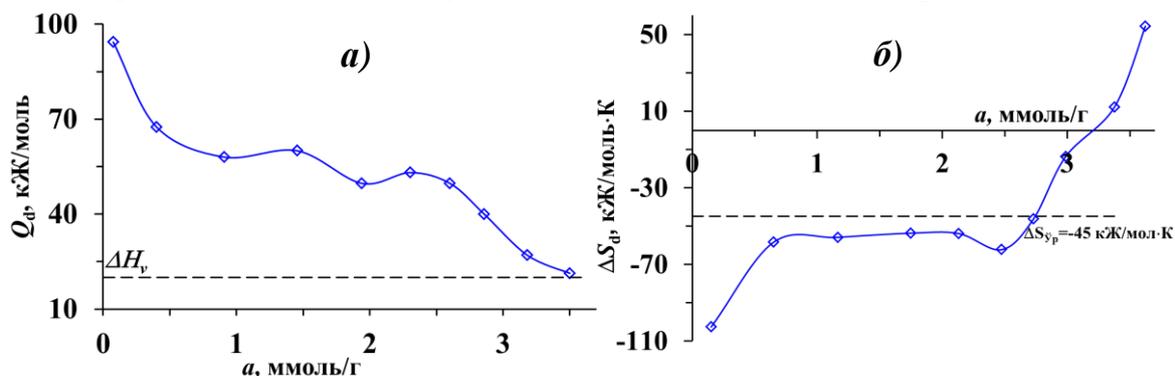
$$a=1,0\exp[-(A/27,53)^8]+1,4\exp[-(A/20,7)^5]+2,143\exp[-(A/8,7)^3] \quad (6)$$

МХТН қийматлари тажриба қийматларига тўла мос келади. Тенгламанинг дастлабки 2 ҳадлари COS нинг Na^+ да $3\text{COS}:\text{Na}^+$, 3-ҳади дастлаб қисман Na^+ да сўнг Ca^{2+} да $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ ҳосил бўлишини тасдиқлайди. Изотерманинг $\ln(P/P_s)$ даги графиги (10а-расм) ҳам Na^+ ва Ca^{2+} нинг миқдорига мос равишда тример ва мономер ион-молекуляр комплекслар ҳосил бўлишини кўрсатади.

12а,б-расмларда СаА (М-22) цеолитида COS адсорбциясининг дифференциаль энтальпия (а) ва энтропия ўзгариши (б) келтирилган. Бошланғич соҳадаги дифференциал энтальпия ~ 94 кЖ/моль га тенг. Сорбцион ҳажмнинг ортиши билан $0,91$ ммоль/г адсорбцияда энтальпия 58 кЖ/моль қиймат билан поғона ҳосил қилади. Бу қиймат цеолит таркибидаги Na^+ катионлари ($0,91$ ммоль/г)нинг миқдорига тенг. Бу ҳар бир COS молекуласининг 1 тадан Na^+ катионлари билан ўзаро адсорбат/адсорбат мономер $1\text{COS}:\text{Na}^+$ ион-молекуляр комплекс ҳосил қилишини ифодалайди. Демак, COS молекулалари дастлаб цеолит таркибидаги Na^+ катионларида адсорбцияланади. Шунинг учун энтальпиянинг $0,96$ ммоль/г адсорбцияда поғона ҳосил қилади. Цеолитнинг тўйиниб бориши билан энтальпия $1,92$ ммоль/г адсорбцияда 50 кЖ/моль гача камаяди, яъни COS молекулалари Na^+ катионлари билан димер $2\text{COS}:\text{Na}^+$ ион-молекуляр комплекс ҳосил қилади. $3\text{COS}:\text{Na}^+$ ҳосил бўлишида энтальпия 50 кЖ/моль дан 40 кЖ/моль гача камаяди. COS молекулаларининг Na^+ катионлари билан моно-, ди- ва тример $3\text{COS}:\text{Na}^+$ комплексларини ҳосил қилишида энтальпиянинг қисман (2 кЖ/моль га) ортиши COS молекулаларининг ўзаро кучсиз Ван-дер-Ваальс таъсири натижасида кўшимча энергиянинг ажралиб чиқиши натижасидир. Кейинги COS молекулалари Ca^{2+} катионларида адсорбцияланади.

СаА (М-34) цеолитида COS молекулалари адсорбциясининг молли дифференциал энтропия (ΔS_a) ўзгаришининг адсорбцион тўйинишга

боғлиқлиги 12б-расмда келтирилган. Энтропия Na^+ катионлари билан $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ комплекс ҳосил бўлишида $-56 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ гача ортади ва $2,13 \text{ ммоль/г}$ адсорбциягача ўзгармайди. Энтропия Na^+ катионлари билан тример $3\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр комплексгача ҳосил бўлишида дастлаб $-63 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ гача камаяди. Бу COS молекулаларининг цеолит матрицасида локализацияси қийинлашганлиги билан боғлиқ. Тўла тример $3\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр комплекси ҳосил бўлишида $-46 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ гача ортади.

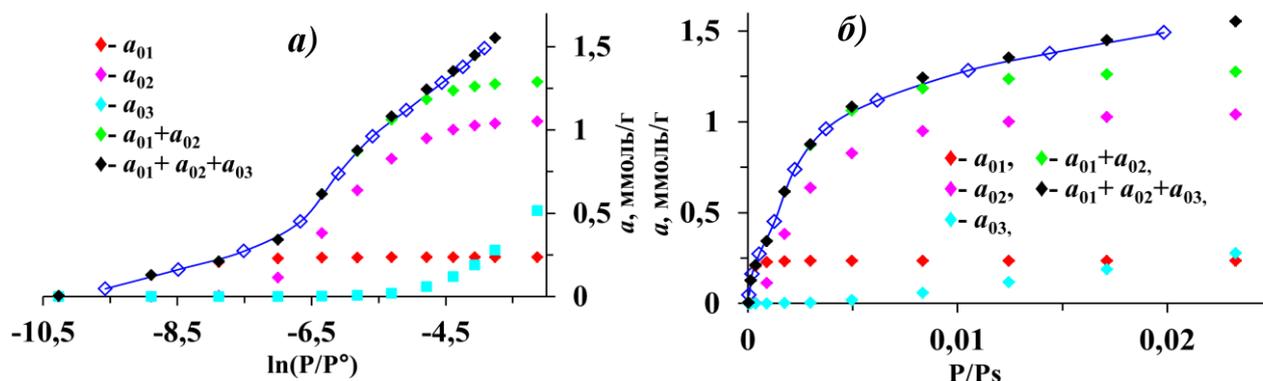


12-расм. СаА (М-34)да COS адсорбциясининг дифференциал энтальпияси (а) ва энтропия ўзгариши (б)

$3,62 \text{ ммоль/г}$ адсорбцияда энтропия $54 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ гача ортиб сорбцион жараён тугайди. Бу қиймат COS молекулаларининг ҳаракатчанлиги чекланмаган қисмда сорбцияланиши билан боғлиқдир. Ўртача энтропия ўзгариши $-45 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ га тенг бўлиб, COS молекулалари ҳаракатчанлиги етарли даражада чекланган бўлади.

Диссертациянинг «ЛТА русумидаги цеолитларда этан молекулаларининг адсорбцияси» деб номланган 5-бобида СаА (М-22) ва СаА (М-34) цеолитларида этан адсорбциясининг изотермаси, дифференциал иссиқлиги (Q_d), энтропия ўзгариши (S_d), иссиқлик мувозанат вақти (τ) ва улар асосидаги, ҳамда МХТНда қайта тавсифланган изотерманинг математик аппарати тенгламаси асосидаги адсорбция механизми батафсил ёритилган.

СаА (М-22) цеолитида этан адсорбцияси. 13а,б-расмда СаА (М-22) цеолитида этан адсорбциясининг изотермалари келтирилган. Кичик тўйинишларда $P/P_s=6,95\cdot 10^{-5}$ ($P=2,4 \text{ мм.см.уст.}$)да адсорбция $0,047 \text{ ммоль/г}$ га тенг бўлиб этаннинг мустақкам бўлмаган ион-молекуляр комплекс боғланишда эканлигини кўрсатади. Адсорбция изотермаси $P/P_s=0,0198$ ($P=607 \text{ мм.см.уст.}$)да $1,49 \text{ ммоль/г}$ гача етказилган. Тўла адсорбциянинг 3 % қисми $2,4 \text{ мм.см.уст.}$, 18 % қисми 19 мм.см.уст. , 65 % қисми 128 мм.см.уст. , 86 % қисми 320 мм.см.уст. , 93 % қисми 498 мм.см.уст. босимигача адсорбцияланади. 13а,б-расмлардан сорбцион ҳажмнинг тўйиниши билан мувозанат нисбий босимнинг кескин ортиши этан/цеолит комплексларнинг ҳосил бўлиши энергетикаси ниҳоятда суст эканлигини кўрсатади. 13б-расмдан $0,76 \text{ ммоль/г}$ адсорбциядан бошлаб нисбий босим кескин ортишни бошлайди. Бу адсорбция миқдори цеолит таркибидаги $0,76 \text{ ммоль/г}$ (Na^+ миқдори)га тенг, яъни $1\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ ($k=50\%$) шаклланади, кейинги метан молекулалари $\sim 1,5 \text{ ммоль/г}$ адсорбцияда $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ ($k=100\%$)ни ҳосил қилиб СаА (М-22) цеолитида этан сорбцияси тугайди.



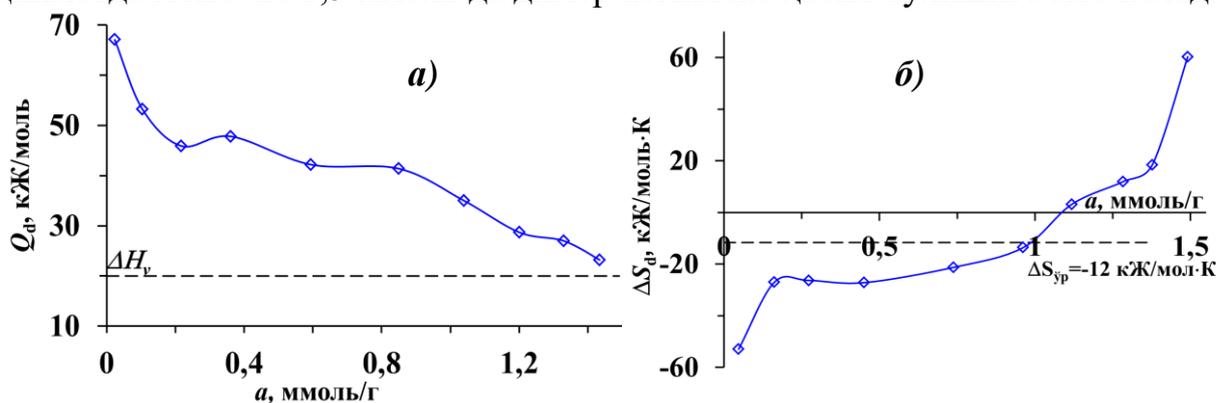
13-расм. СаА (М-22)да этан адсорбциясининг изотермаси (◇-тажриба, ◆, ◆, ◆, ◆, ◆-МХТН тенгламасида ҳисобланган қийматлари).

СаА (М-22) цеолитида C_2H_6 адсорбция изотермаси 3 ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тавсифланади:

$$a = 0,235 \exp[-(A/23,25)^{13}] + 1,056 \exp[-(A/15,94)^8] + 1,2 \exp[-(A/8,34)^3] \quad (3)$$

МХТН қийматлари тажриба қийматларига мос келади. Тенгламанинг 3 та ҳадлари фақат Na^+ да $2C_2H_6:Na^+$ ҳосил бўлишини ифодалайди.

14а,б-расмларда СаА (М-22) цеолитида C_2H_6 адсорбциясининг энтальпия (а) ва энтропия ўзгариши (б) келтирилган. Бошланғич соҳада дифференциал энтальпия ~ 67 кЖ/моль дан 41 кЖ/моль гача камайиб 0,76 ммоль/г адсорбциядаги поғонада $1C_2H_6:Na^+$, 1,5 ммоль/г адсорбцияда 23 кЖ/моль гача камайиб димер $2C_2H_6:Na^+$ комплексларини ҳосил қилиш билан сорбцион жараён тугайди. Энтропия ўзгариши изотерма ва дифференциал энтальпияда ҳосил бўлган ион-молекуляр механизмларга тасдиқлайди ва цеолит таркибидаги Na^+ миқдорига қаррали равишда ўзгаради (14б-расм), жумладан энтропиянинг 0,76 ммоль/г адсорбциягача деярли ўзгармас қийматда моно- ва 1,5 ммоль да димер комплекс ҳосил бўлишига мос келади.



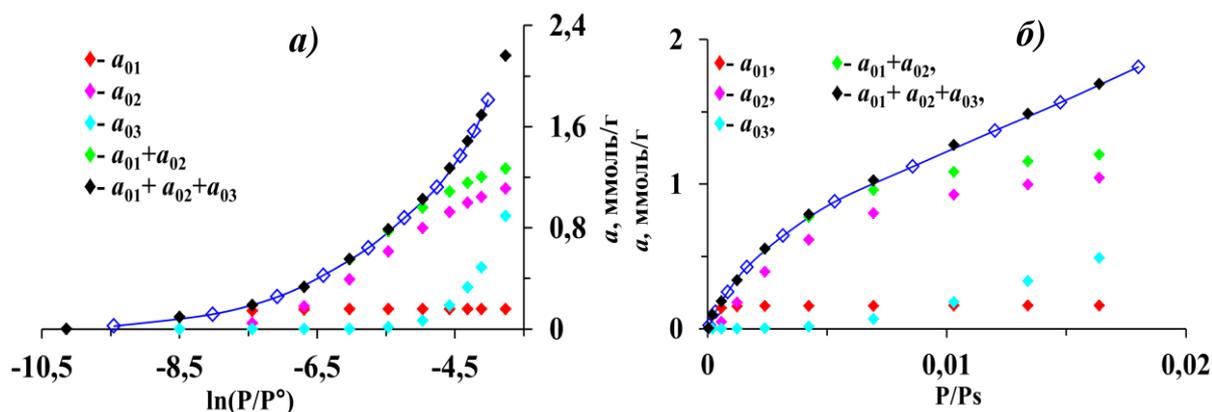
14-расм. СаА (М-22)да этан адсорбциясининг дифференциал энтальпийаси (а) ва энтропия ўзгариши (б)

Ўртача энтропия ўзгариши -12 Ж/моль·К га тенг бўлиб, этан молекулаларининг ҳаракатчанлиги чекланмаганлигини ифодалайди.

СаА (М-34) цеолитида этан адсорбцияси. 15а,б-расмда СаА (М-34) цеолитида этан адсорбциясининг изотермалари келтирилган. Кичик тўйинишларда $P/P_s = 7,85 \cdot 10^{-5}$ да адсорбция миқдори 0,024 ммоль/г ($P = 2,6$ мм.см.уст.) га тенг бўлиб, этан молекулаларининг цеолит матричасида заиф боғланишда эканлигини ифодалайди. Изотерма $P/P_s = 0,018$ ($P = 526$

мм.см.уст.)да 1,81 ммоль/г гача етказилган. Тўла адсорбциянинг 1,3 % қисми 2,4 мм.см.уст., 14 % қисми 22 мм.см.уст., 50 % қисми 145 мм.см.уст., 76 % қисми 361 мм.см.уст., 86 % қисми 448 мм.см.уст. босимигача адсорбцияланади. 15а,б-расмлардан сорбцион ҳажмнинг тўйиниши билан P/P_s кескин ортиши этан/цеолит комплексларнинг ҳосил бўлиши энергетикаси ниҳоятда суэт эканлигини кўрсатади. 15б-расмдан 0,96 ммоль/г адсорбциядан бошлаб P/P_s чизикли ўзгара бошлайди. Бу миқдор цеолитдаги 0,96 ммоль/г (Na^+ миқдори)га тенг, яъни $1\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ ($k=50\%$) шаклланади, кейинги метан молекулалари $\sim 1,8$ ммоль/г адсорбцияда $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ ($k=100\%$)ни шакллантириб СаА (М-34) да этан сорбцияси тугайди.

Тўла адсорбциянинг 13 % қисми 2,6 мм.см.уст., 43 % қисми 4 мм.см.уст., 56 % қисми 10 мм.см.уст., 82 % қисми 78 мм.см.уст., 83 % қисми 100 мм.см.уст., 87 % қисми 172 мм.см.уст., 93 % қисми 317 мм.см.уст. босимида сорбцияланади. 15а-расмдан 1,88 ммоль/г ва $P/P_s=4,5 \cdot 10^{-5}$ ($P=4$ мм.см.уст.)да 0,96 ммоль/г (Na^+ миқдори)га каррали равишда $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ ни шакллантириш ($k=100\%$)да СаА (М-22) цеолитида этан сорбцияси тугайди.



15-расм. СаА (М-34)да этан адсорбциясининг изотермаси (\diamond -тажриба, \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge -МХТН тенгламасида ҳисобланган қийматлари).

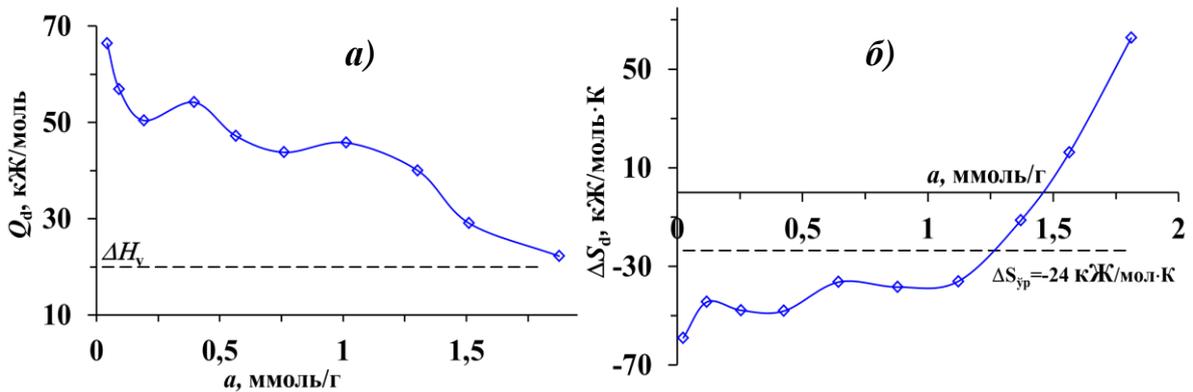
СаА (М-34) цеолитида C_2H_6 адсорбция изотермаси 3 ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тавсифланади:

$$a=0,159\exp[-(A/22,58)^{12}] + 1,236\exp[-(A/14,78)^5] + 6,374\exp[-(A/7,56)^3] \quad (8)$$

МХТН қийматлари тажриба қийматларига мос келади. Тенгламанинг уччала ҳади Na^+ да $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ ҳосил бўлишини ифодалайди.

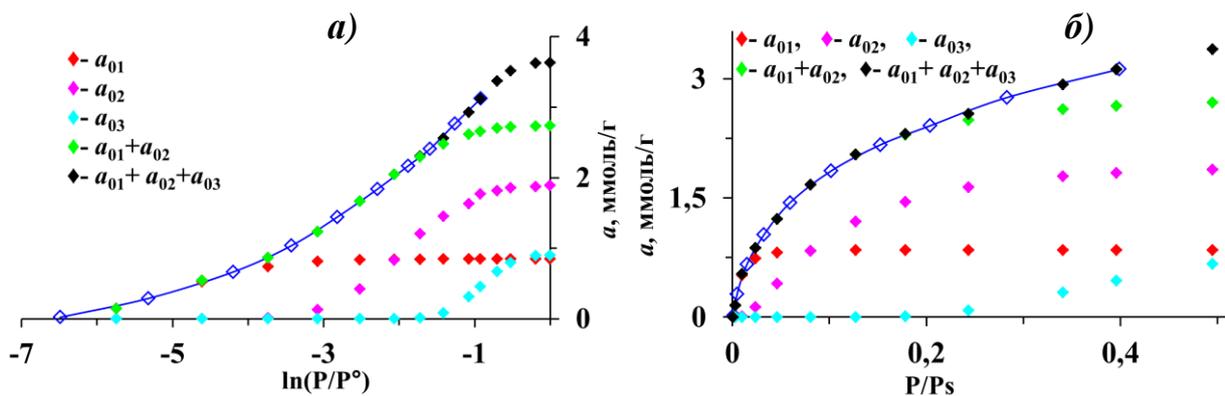
16а,в-расмларда СаА (М-22) да этан адсорбциясининг энтальпия (а) ва энтропия ўзгариши (б) келтирилган. Бошланғич соҳада энтальпия ~ 67 кЖ/моль дан 46 кЖ/моль гача камайиб ~ 1 ммоль/г адсорбцияда поғона ҳосил қилиш билан $1\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$, 1,81 ммоль/г адсорбцияда 22 кЖ/моль гача камайиб $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ комплексларини ҳосил қилиш билан сорбцион жараён тугайди. Энтропиянинг ўзгариши ҳосил бўладиган механизмларни тўла тасдиқлайди, жумладан энтропия ўртача -45 Ж/моль·К ва ~ 1 ммоль/г да мономер ва 1,88 ммоль/г да 63 Ж/моль·К гача чизикли ўзгариб димер комплекс ҳосил бўлишига мос келади. Энтропиянинг ўзгариши фақат Na^+ катиони миқдорига боғлиқ ҳолда ўзгаради ва $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ комплексларини ҳосил қилишини

тасдиқлайди. Ўртача энтропия ўзгариши $-24 \text{ Ж/моль}\cdot\text{К}$ га тенг бўлиб, этан молекулаларининг ҳаракатчанлиги қисман чекланганлигини ифодалайди.



16-расм. СаА (М-34)да этан адсорбциясининг дифференциал энтальпияси (а) ва энтропия ўзгариши (б)

СаА (М-22) цеолитида CH_3SH адсорбцияси. 17а,б-расмда СаА (М-22) цеолитида CH_3SH адсорбциясининг изотермалари келтирилган. Кичик тўйиниш $P/P_s=1,52\cdot 10^{-3}$ да адсорбция миқдори $0,022 \text{ ммоль/г}$ ($P=2,1 \text{ мм.см.уст.}$) га тенг бўлиб, CH_3SH молекулаларини цеолит матрицасида заиф боғланишда эканлигини ифодалайди. Изотерма $P/P_s=0,4$ ($P=630 \text{ мм.см.уст.}$) да $3,12 \text{ ммоль/г}$ гача етказилган. Тўла адсорбциянинг $0,7 \%$ қисми $2,1 \text{ мм.см.уст.}$, 21% қисми 20 мм.см.уст. , 49% қисми 75 мм.см.уст. , 70% қисми 298 мм.см.уст. , 90% қисми 510 мм.см.уст. босимигача адсорбцияланади. Сорбцион ҳажмнинг тўйиниши билан P/P_s кескин ортиши адсорбат/цеолит комплексларнинг ҳосил бўлиши энергетикаси ниҳоятда суст эканлигини ифодалайди. 16б-расмдан $\sim 0,8 \text{ ммоль/г}$ адсорбциядан бошлаб P/P_s кескин орта бошлаши, $0,76 \text{ ммоль/г}$ адсорбцияда $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ ($k=24\%$) шаклланади, кейинги CH_3SH молекулалари $\sim 2,65 \text{ ммоль/г}$ адсорбцияда $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{+2}$ ($k=85 \%$)ни ва умумий ҳолда адсорбат/адсорбент $3,5\text{CH}_3\text{SH}:\text{Me}$ комплексини шакллантиради СаА (М-22) цеолитида CH_3SH нинг сорбцияси тугайди.



17-расм. СаА (М-22)да CH_3SH адсорбциясининг изотермаси (\diamond -тажриба, $\color{red}\blacklozenge$, $\color{magenta}\blacklozenge$, $\color{cyan}\blacklozenge$, $\color{green}\blacklozenge$, $\color{black}\blacklozenge$ -МХТН тенгламасида ҳисобланган қийматлари).

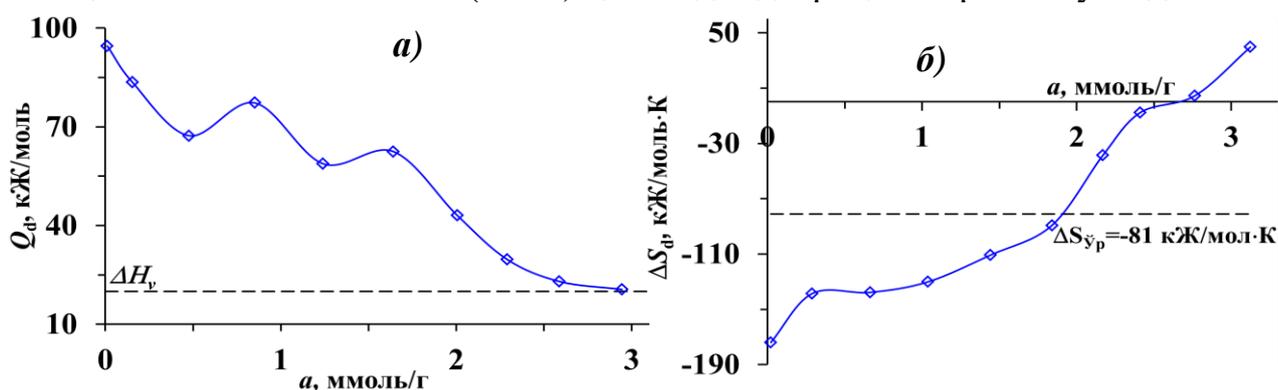
СаА (М-22) цеолитида CH_3SH молекулаларининг адсорбция изотермаси 3 ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тавсифланади:

$$a=0,846\exp[-(A/13,16)^6] + 1,89\exp[-(A/6,77)^3] + 0,9\exp[-(A/2,66)^3] \quad (9)$$

МХТН қийматлари тажриба қийматларига тўла мос келади. Тенглама 1-ҳади CH_3SH молекулалари цеолитнинг Na^+ катионли фаол марказида $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$,

2-ҳади $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$, 3-ҳади адсорбат/адсорбат $1\text{CH}_3\text{SH}:1\text{CH}_3\text{SH}$, изотерманинг логарифмик координатадаги графиги (17б-расм) Na^+ ва Ca^{2+} катионлари билан мономер комплекслар ҳосил бўлишини кўрсатади.

18а,в-расмларда СаА (М-22) да CH_3SH адсорбциясининг энтальпия (а) ва энтропия ўзгариши (б) келтирилган. Бошланғич соҳада энтальпия ~ 91 кЖ/моль га тенг бўлиб, адсорбция миқдорининг ортиши билан 0,56 ммоль/г да 67 кЖ/моль гача камаяди, 0,76 ммоль/г адсорбцияда 77 кЖ/моль гача ортиб поғона ҳосил қилиб $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$, тўлқинсимон ўзгариш билан 2,65 ммоль/г адсорбцияда 22 кЖ/моль гача камайиб $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ комплексларини ҳосил қилади ва 3,12 ммоль/г адсорбцияда CH_3SH конденсация иссиқлигигача камайиб СаА (М-22) цеолитда адсорбция жараёни тугайди.

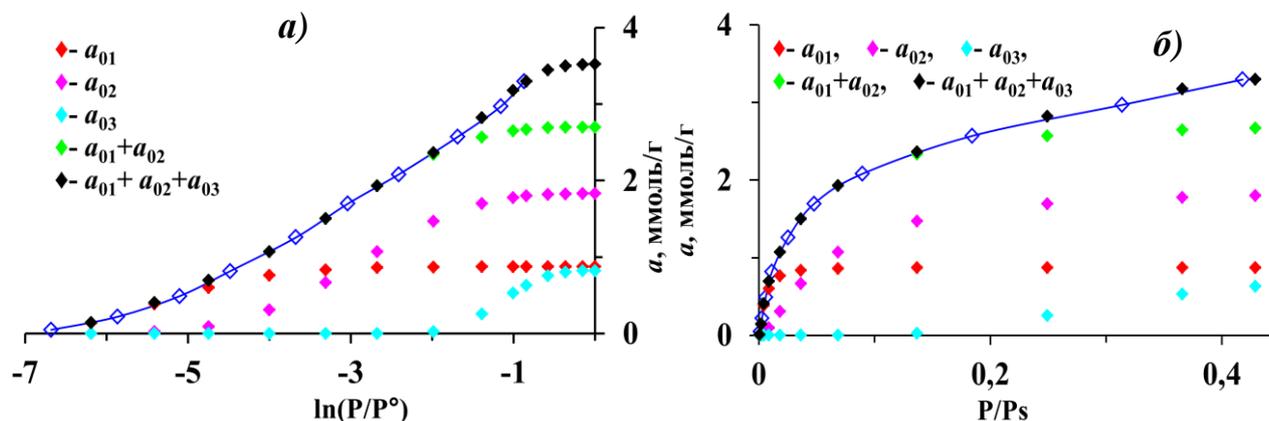


18-расм. СаА (М-22)да CH_3SH адсорбциясининг дифференциал энтальпийаси (а) ва энтропия ўзгариши (б)

СаА (М-22) цеолитида CH_3SH молекулалари адсорбциясининг молли дифференциал энтропия (ΔS_a) ўзгаришининг адсорбцион тўйинишга боғлиқлиги 18б-расмда келтирилган. CH_3SH адсорбциясининг энтропия ўзгаришини 3 та соҳага бўлиш мумкин. Суюқ CH_3SH нинг энтропиясидан пастда жойлашган адсорбция миқдори 1 та 0,76 ммоль/г га ва 1 та $\sim 1,9$ ммоль/г га қаррали бўлган қисмлар, ҳамда суюқ CH_3SH нинг энтропиясидан юқорида жойлашган 3-қисм. Энтропия -174 Ж/моль·К дан 0,76 ммоль/г адсорбцияда -138 Ж/моль·К гача ортиб мономер $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$, 2,65 ммоль/г адсорбцияда суюқ CH_3SH нинг энтропиясигача ортиб мономер $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ комплексларини шакллантиради ва 3,12 ммоль/г адсорбцияда энтропия 40 Ж/моль·К гача ортиб сорбцион жараён тугайди. Ўртача энтропия ўзгариши -81 Ж/моль·К га тенг бўлиб, CH_3SH молекулаларининг ҳаракатчанлиги нисбатан чекланганлигини ифодалайди. Энтропия умумий ҳолда CH_3SH ни цеолитнинг Na^+ ва Ca^{2+} катионлари билан $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ ва $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр механизмларини ҳосил қилишини тасдиқлайди.

СаА (М-34) цеолитида CH_3SH адсорбцияси. 19а,б-расмда СаА (М-34) цеолитида CH_3SH адсорбциясининг изотермалари келтирилган. Бошланғич соҳада нисбий $P/P_s=0,00125$ ($P=5,66$ мм.см.уст.) босимда адсорбция миқдори 0,05 ммоль/г га тенглиги CH_3SH молекулалари цеолитда локаллашуви заиф эканлигини ифодалайди. Изотерма $P/P_s=0,418$ ($P=603$ мм.см.уст.)да 3,3 ммоль/г гача етказилган. Тўла адсорбциянинг 6,7 % қисми 10 мм.см.уст., 15 % қисми 15 мм.см.уст., 29 % қисми 40 мм.см.уст., 52 % қисми 200 мм.см.уст.,

64 % қисми 370 мм.см.уст., 90 % қисми 526 мм.см.уст. босимигача адсорбцияланади. Сорбцион ҳажмнинг тўйиниши билан P/P_s кескин ортиши адсорбат/цеолит комплексларнинг ҳосил бўлиш энергетикаси етарлича суст эканлигини ифодалайди. 19б-расмдан ~1 ммоль/г адсорбциядан бошлаб P/P_s кескин орта бошлаши, 0,96 ммоль/г адсорбцияда $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ ($k=30\%$), кейинги CH_3SH молекулалари ~2,9 ммоль/г адсорбцияда $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ ($k=87\%$)ни, умумий ҳолда адсорбат/адсорбент $3,4\text{CH}_3\text{SH}:\text{Me}$ комплексини шакллантириб СаА (М-34) цеолитида CH_3SH адсорбцияси тугайди.



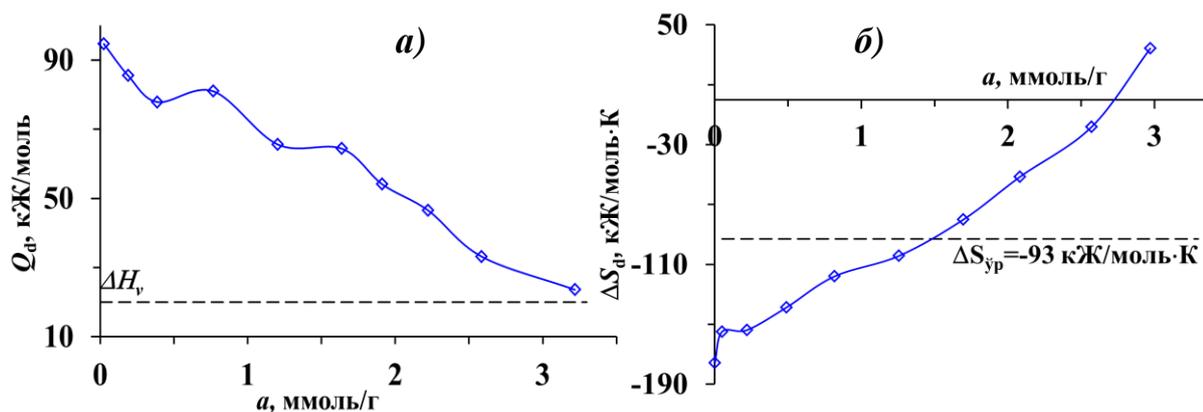
19-расм. СаА (М-34)да CH_3SH адсорбциясининг изотермаси (\diamond -тажриба, $\blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge$ -МХТН тенгламасида ҳисобланган қийматлари).

СаА (М-34) цеолитида CH_3SH адсорбция изотермаси 3 ҳадли МХТН тенгламаси ёрдамида тавсифланади:

$$a = 0,87 \exp[-(A/14,1)^6] + 1,83 \exp[-(A/8,3)^3] + 0,82 \exp[-(A/3,32)^3] \quad (10)$$

МХТН қийматлари тажриба қийматларига тўла мос келади. Тенглама 1-ҳади цеолитнинг Na^+ катионли фаол марказида $1\text{CH}_3\text{SH}$ молекулаларининг $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$, 2-ҳади Ca^{2+} катионли фаол марказда $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$, 3-ҳади адсорбат/адсорбат сорбцияланишни, изотерманинг логарифмик координатадаги графиги (19б-расм) Na^+ ва Ca^{2+} катионлари билан мономер комплекслар ҳосил бўлишини кўрсатади.

20а,в-расмларда СаА (М-22) да CH_3SH молекуласи адсорбциясининг дифференциал энтальпияси (а) ва молли энтропия ўзгариши (б) келтирилган. Бошланғич соҳадаги адсорбция дифференциал энтальпияси ~95 кЖ/моль га тенг. Адсорбция миқдори ошиши билан 0,4 ммоль/г адсорбцияда чизиқли равишда 78 кЖ/моль гача камаяди, сорбцион ҳажмнинг тўйиниши билан энтальпия қисман ортади ва 0,96 ммоль/г да 74 кЖ/моль гача камайиб поғона ҳосил қилиш билан мономер $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$, 2,9 ммоль/г адсорбцияда 28 кЖ/моль гача камайиб CH_3SH молекулалари Ca^{2+} катионлари билан мономер $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр комплексларини шакллантиради ва 3,3 ммоль/г адсорбция 24 кЖ/моль гача камайиб адсорбция жараёни мазкур цеолитда тугайди. СаА (М-34) цеолитида CH_3SH молекулалари адсорбциясининг энтропия (ΔS_a) ўзгаришининг сорбцион тўйинишга боғлиқлигини 3 та соҳага бўлиш мумкин (20б-расмда).



20-расм. СаА (М-34)да CH_3SH адсорбциясининг дифференциал энтальпияси (а) ва энтропия ўзгариши (б)

Суюқ CH_3SH молекуласининг энтропиясидан пастда жойлашган чизиқли ўзгариш характердаги адсорбция миқдори 1 та 0,96 ммоль/г га ва 1 та ~1,9 ммоль/г га карралаи бўлган қисмлар, ҳамда суюқ CH_3SH молекуласининг энтропиясидан юқорида жойлашган 3-қисм. Кичик тўйинишда энтропия -176 Ж/моль·К дан 0,055 ммоль/г адсорбцияда -155 Ж/моль·К гача ортади, 0,22 ммоль/г адсорбциягача ўзгармайди, 0,96 ммоль/г адсорбция миқдори ва ~1 ммоль/г адсорбциягача чизиқли равишда -110 Ж/моль·К гача ортиб $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ комплексни, 2-чизиқли ўзгариш билан 2,9 ммоль/г адсорбцияда 25 Ж/моль·К гача ортиб мономер $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр комплексларини шакллантирада, ҳамда 3,3 ммоль/г адсорбцияда энтропия 34 Ж/моль·К гача ортиб сорбцион жараён тугайди. Ўртача энтропия ўзгариши -93 Ж/моль·К га тенг бўлиб, CH_3SH молекулаларининг ҳаракатчанлиги нисбатан чекланганлигини ифодалайди. Энтропия CH_3SH молекулаларини цеолитнинг Na^+ ва Ca^{2+} катионлари билан мономер $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ ва $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$, ҳамда умумий ҳолда $2\text{CH}_3\text{SH}:\text{Me}$ ион-молекуляр механизмларини ҳосил қилишини тасдиқлайди.

ХУЛОСА

Диссертацияси ишини бажаришда олинган асосий илмий натижалар қуйидагилар ҳисобланади:

1. Ca^{2+} ва Na^+ катионли 5А типдаги цеолитларда аммиак, водород сульфид, карбонилсульфид, этан ва метилмеркаптан молекулалари адсорбциясининг изотермалари, иссиқлик мувозанати вақти, асосий термодинамик тавсифлари (ΔH , ΔG ва ΔS) олинди;

2. Адсорбция изотермалари МХТН нинг 3 ҳадли математик аппарати тенгламалари асосида тавсифланди ва сорбция механизмлари исботланди;

3. СаА (М-22) цеолитининг 1-координацион сферасида Na^+ катионлари билан NH_3 молекулалари тетрамер $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$, Ca^{2+} катионлари билан димер $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр комплексларини, Ca^{2+} катионларида дастлабки адсорбцияланган 2 та NH_3 молекулалари билан кейинги NH_3 молекулалари 3-координацион сферада адсорбент-адсорбат-адсорбат $\text{Ca}^{2+}:2\text{NH}_3:2\text{NH}_3$, умумий ҳолда $8\text{NH}_3:\text{CaA (M-22)}$ комплексларини ҳосил қилиши аниқланди.

4. СаА (М-34) цеолитининг 1-координацион сферасида Na^+ катионлари билан NH_3 молекулалари тетрамер $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$, Ca^{2+} катионлари билан димер

$2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ ион-молекуляр комплексларини ҳосил қилиши, 3-координацион сферада NH_3 молекулалари адсорбцияланмаслиги, умумий ҳолда $6\text{NH}_3:\text{CaA}$ (M-34) комплексларини ҳосил қилиши исботланди.

5. CaA (M-22) цеолитининг натрий катионлари билан H_2S молекулалари тример $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, Ca^{2+} катионлари билан мономер $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$, умумий ҳолда $4\text{H}_2\text{S}:\text{CaA}$ (M-22) комплексларини ва $\sim 0,78$ ммоль/г H_2S молекулалари цеолитнинг 2-координацион сферасида адсорбцияланиши аниқланди.

6. CaA (M-34) цеолитининг Na^+ катионлари билан H_2S молекулалари тетрамер $4\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, Ca^{2+} катионлари билан мономер $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$, умумий ҳолда $5\text{H}_2\text{S}:\text{CaA}$ (M-34) комплексини ҳосил қилиши ва 0,8 ммоль/г H_2S молекулалари цеолитнинг 2-координацион сферасида адсорбцияланиши исботланди.

7. CaA (M-22) ва CaA (M-34) цеолитларининг Na^+ катионлари билан COS молекулалари тример $3\text{COS}:\text{Na}^+$, Ca^{2+} катионлари билан мономер $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$, умумий ҳолда $4\text{COS}:\text{CaA}$ ион-молекуляр комплексларини ҳосил қилиши аниқланди.

8. CaA (M-22) ва CaA (M-34) цеолитларининг Na^+ катионлари билан этан молекулалари димер $3\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ ион-молекуляр комплексларини шакллантириши, Ca^{2+} катионларида адсорбцияланмаслиги исботланди.

9. CaA (M-22) ва CaA (M-34) цеолитларининг Na^+ ва Ca^{2+} катионлари билан CH_3SH молекулалари $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ ҳамда $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ мономер ион-молекуляр комплексларини, цеолитларнинг Na^+ катионида адсорбцияланган дастлабки CH_3SH молекулалари билан адсорбат-адсорбат мономер комплексини, умумий ҳолда $3\text{CH}_3\text{SH}:\text{CaA}$ (M-22, M-34) комплексларини ҳосил қилиши аниқланди.

10. CaA (M-22) ва CaA (M-34) цеолитларида NH_3 адсорбциясининг ўртача энтропияси -71 Ж/моль·К, H_2S адсорбциясининг ўртача энтропияси мос равишда -23 Ж/моль·К ва -20 Ж/моль·К, COS адсорбциясининг ўртача энтропияси -34 Ж/моль·К ва -45 Ж/моль·К, C_2H_6 адсорбциясининг ўртача энтропияси -23 Ж/моль·К ва -20 Ж/моль·К, CH_3SH адсорбциясининг ўртача энтропияси -81 Ж/моль·К ва -93 Ж/моль·К га тенглиги, адсорбатларнинг цеолит матрицасидаги локализацияси асосан адсорбат турига боғлиқлиги исботланди.

11. CaA (M-22) ва CaA (M-34) цеолитлар аммиак молекулалари нисбатан юқори сорбцияланиши кўрсатилди.

12. Тадқиқот натижалари сорбцион жараёнлардаги янги қонуниятлар яратилишига, жумладан олинган натижалар асосида турли физикимёвий табиатдаги адсорбатларни мазкур цеолитларда адсорбция ҳажмини аниқлаш, табиий газларни қуриштиришда, олтингугуртли бирикмалардан тозалашда ва сорбцион хусусиятга эга маҳаллий ҳомашёлардан микроғовакли адсорбентлар олишда илмий асос бўлиб хизмат қилади.

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

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

КОХХАРОВ МИРЗОХИД ХУСАНБОЕВИЧ

**ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И
МЕХАНИЗМЫ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СИНТЕТИЧЕСКИХ
ЦЕОЛИТАХ ТИПА 5А**

02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия

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

Наманган – 2024

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при министерстве Высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2023.3.DSc/K171.

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.ziynet.uz)

Научный консультант: Рахматкариева Феруза Гайратовна
доктор химических наук

Официальные оппоненты: Салиханова Дилноза Саидакбаровна
доктор технических наук, профессор
Хамдамов Доврон Абдукодирович
доктор химических наук, профессор
Очилов Голибжон Мамаюнусович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: Ферганский политехнический институт

Защита диссертации состоится на заседании ученого совета за номером DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02 в Наманганском инженерно-технологическом институте, которое состоится 10 января 2025 года в 13⁰⁰ (Адрес: 160115, Наманганское ш., улица Косонсой 7. Тел.: (+99869) 228-76-75, факс: (+99869) 228-76-71, электронная почта: niei_info@edu.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Наманганского инженерно-технологического института под регистрационным № 343 (160115, г. Наманган, ул. Косонсой, 7. Тел: (0569) 228-76-71, Факс: (0569) 228-76-71).

Автореферат диссертации разослан «24» декабря 2024 года.
(Реестр за № 17 от «24» декабря 2024 года).




Шамшидинов И.Т.
Заместитель председатель научного совета
по присуждению учёной степени, д.т.н., профессор


Шеркузиев Д.Ш.
Учёный секретарь научного совета
по присуждению учёных степени, д.т.н., профессор


Эшметов И.Д.
Заместитель председатель научного семинара при научном совете
по присуждению ученой степени, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация к диссертации доктора философии (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире производство экологически чистых видов топлива из нефти, нефтепродуктов и природного газа сталкивается с негативным влиянием содержащихся в сырье вредных примесей на качество продукции и технологические процессы. Для получения топлива, соответствующего стандартам Евро, а также для осушки природного газа, особенно важно удаление азотсодержащих и серосодержащих соединений. Эти процессы реализуются с использованием цеолитов марки 5А. В связи с этим синтез адсорбентов с высокой адсорбционной способностью и микроуглеродистой структурой, их исследование и достижение научных и практических новшеств на основе полученных результатов имеют важное значение.

В мире на сегодняшний день проводятся научные и практические исследования, направленные на создание технологий получения микро-, мезо- и макропористых адсорбентов для очистки и осушки природного газа, нефти и нефтепродуктов от примесей, а также для предотвращения ежегодно увеличивающихся выбросов парниковых газов в атмосферу. В связи с этим особое внимание уделяется обоснованию следующих научных решений: выбору подходящего местного сырья для синтеза цеолитов типа LTA; исследованию адсорбции молекул различной физико-химической природы на синтезированных адсорбентах, что позволяет изучить количество, природу, силу и расположение активных центров цеолитов, а также миграцию катионов; выявлению формирования ионно-молекулярных комплексов адсорбат/адсорбент в цеолитной матрице; установлению полного молекулярного механизма сорбционных процессов в адсорбентах.

В Республике достигнуты научные и практические результаты в развитии технологий производства адсорбентов из местного сырья для различных отраслей промышленности, включая химическую промышленность, потребность в развитии которой стремительно возрастает. Это способствует созданию и расширению новых производственных мощностей, повышению конкурентоспособности выпускаемой продукции. В постановлении Президента Республики Узбекистан №ПП-388 от 10 октября 2022 года определены задачи по развитию химической и газохимической промышленности, в частности: «В целях производства новых видов химической и газохимической продукции путем глубокой переработки местных минеральных сырьевых ресурсов, привлечения отечественных и иностранных прямых инвестиций в отрасль». В данном контексте особое значение имеет получение высокоэффективных микро- и мезопористых адсорбентов с высокими адсорбционными характеристиками и их применение в нефтегазовой промышленности.

Данное диссертационное исследование в определённой степени способствует реализации задач, предусмотренных в Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-4805 от 21 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и

результативности науки по направлениям «химия» и «биология», Постановлении № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», Указе Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», а также в других нормативно-правовых актах, относящихся к данной деятельности.

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

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Исследования, направленные на расширение ассортимента и состава микропористых адсорбентов, а также на улучшение их сорбционных характеристик, проводятся в ведущих научных центрах и высших учебных заведениях мира, включая Nanjing Tech University (Цзянсу, Китай), Университет имени профессора Ассена Златарова (Болгария), Институт минералогии - Университет Лейбница в Ганновере (Германия), Ишимбайский специализированный завод химии катализаторов (Россия), Институт химической технологии (Испания) и Институт общей и неорганической химии (Узбекистан).

В мире в результате проведенных исследований по синтезу микропористых адсорбентов и изучению их свойств были получены следующие научные результаты: синтез цеолитов типа А гидротермальным методом (Central South University, Китай); цеолиты с дополнительными крупными порами (ITQ-37) (Институт химической технологии, Испания); цеолиты с мелкими порами (Центр поверхностной химии и катализа, Бельгия); установлены синтез, структура, строение и классификация цеолитов (Университет имени профессора Ассена Златарова, Бургас, Болгария); исследована адсорбция CO₂ на синтетических цеолитах (Университет Л'Акуила, Италия); определены синтез и адсорбционные свойства цеолитов типа Y (Международный исследовательский институт, Франция); получены высокодисперсные формы цеолитов типа А из доступного и относительно недорогого сырья простыми методами (Институт физической и органической химии, Грузия).

В мире проводится ряд исследований, направленных на изучение полного механизма адсорбции органических и неорганических молекул, а также основных термодинамических характеристик процесса. Приоритетными направлениями являются: синтез цеолитов, совершенствование их химического состава, получение модифицированных

² Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации: <http://www.antoninisrl.com.>, <http://www.bottero.com.>, <http://www.ocmigroup.com.>, <http://www.sklostroj.cz.>, <http://www.emhartglass.com.>, <http://www.imaca.nl.>, <http://www.fivesgroup.com.>, <http://www.glasmaschinenbau-freital-gmbh.>, <http://www.parkinson-spencer.co.uk.>, <http://www.lattimer.com.>, и др. источники

цеолитов и определение их сорбционных свойств; исследование способности цеолитов типов А, X, Y и LSX к избирательному поглощению молекул различной физико-химической природы за счет обмена катионов в их составе и изменения их характеристик; разработка технологии получения адсорбентов без использования органических SDA; синтез новых материалов с уникальными свойствами на основе металлоорганических каркасов, путем введения органических групп в состав адсорбентов.

Степень изученности проблемы. В мировых научно-исследовательских работах основное внимание уделено изучению структуры цеолитов и расположению катионов в их матрице. Однако информация о механизме адсорбции и термодинамических характеристиках молекул аммиака, сероводорода, карбонилсульфида, этана и метилмеркаптана встречается крайне редко.

М.М.Дубинин (Россия) одним из первых изучил изотермы адсорбции воды на цеолитах типа А с использованием микрокалориметрического метода. G.Martra, S.Coluccia и другие (Италия) исследовали адсорбцию аммиака и бензола на цеолитах NaX и NaY методом ИК-спектроскопии. Jian Jiao, Wei Wang и их коллеги (Китай) изучили механизм адсорбции аммиака на цеолитах типа Y с помощью ЯМР-спектроскопии. Anett Kondor, András Dallos, Huimin Zheng, Liang Zhao и другие исследовали изотермы адсорбции моно- и диароматических соединений на фожазитах методом газожидкостной хроматографии.

В нашей стране А.А.Агзамходжаев, С.С.Хамраев, С.З.Мўминов, И.Д.Эшметов, Д.С.Салиханова и Ш.А.Кулдашева проводили исследования адсорбции на основе Ангреновского угля и глинистых минералов. Х.И.Акбаров и А.Ю.Яркулов изучали адсорбцию различных молекул на полимер-кремнеземных гибридных наноконкомпозитах с использованием высоковакуумного устройства Мак-Бен. В научной школе, созданной под руководством д.х.н., профессора Г.У.Рахматкариева в Институте общей и неорганической химии АН РУз, его последователи, включая О.К.Эргашева, Ф.Г.Рахматкариеву, Э.Б.Абдурахмонова, Д.Ж.Жумаеву, Й.Ю.Якубова, Х.Н.Бахронова, Г.А.Долиева, Т.Д.Абдулхаева и других, проводятся масштабные научные исследования посвященные изучению основных термодинамических характеристик и механизмов адсорбции аммиака, воды, диоксида углерода, ароматических углеводородов, метанола, этанола, сероводорода, н-пентана, н-гексана и других веществ с использованием высоковакуумной адсорбционной микрокалориметрической установки на цеолитах типов MFI, A, X, Y и LSX, глинистых минералах, аэросиле, мусковите, рутиле и других адсорбентах.

Связь исследования с научно-исследовательскими планами научно-исследовательского учреждения, в котором была выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках научно-исследовательского плана Института общей и неорганической химии по фундаментальному проекту № ФА-Ф-7-010 «Энергетика, структура и расположение ионно-молекулярных кластеров на поверхности решётки

наноструктурных цеолитов типа фожазит» (2017–2020 гг.), а также в рамках проекта № МУ-ФЗ-2017102584 «Механизмы взаимодействия хозяин-гость в молекулярных ситах NaLTA, CaLTA и содалите» (2018–2019 гг.) в Наманганском инженерно-технологическом институте.

Целью исследования является определение изотерм адсорбции, дифференциальной энтальпии, изменения энтропии, времени теплового равновесия и механизма адсорбции молекул различной физико-химической природы на цеолитах марки 5A.

Задачи исследования:

исследование изотерм адсорбции, основных термодинамических характеристик и времени теплового равновесия адсорбции аммиака, сероводорода, карбонилсульфида, этана и метилмеркаптана на цеолитах CaA (M-22) и CaA (M-34) методом адсорбционно-калориметрического анализа.

определение природы, количества, силы и расположения активных адсорбционных центров в матрице цеолитов CaA (M-22) и CaA (M-34);

изучение структуры цеолитов типа 5A с использованием молекул аммиака в качестве молекулярной пробы;

исследование состояния, конформации, локализации и молекулярных механизмов ионно-молекулярных кластеров адсорбат/адсорбент при адсорбции полярных и неполярных молекул в газовой фазе на матрице цеолитов типа 5A;

выявление закономерностей термокинетической адсорбции и миграции обменных катионов в структуре цеолитов, а также расчет энергии адсорбции;

математическое описание изотерм адсорбции с использованием общей теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Объектами исследования являются цеолиты CaA (M-22) и CaA (M-34) соответственно с элементарными ячейками $\text{Ca}_{2,975}\text{Na}_{1,194}(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}$ и $\text{Ca}_9\text{Na}_3(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}$, а также адсорбаты NH_3 , H_2S , COS , C_2H_6 , CH_3SH .

Предметом исследования является определение закономерностей адсорбционного процесса и молекулярного механизма в зависимости от химической модификации, физико-химических свойств, сорбции, хемосорбции, состояния и локализации ионно-молекулярных комплексов в матрицах систем, дифференциальной энтальпии, изотерм, изменения энтропии, времени теплового равновесия, а также количества и природы активных центров цеолитов.

Методы исследования. Используются химические, физико-химические методы, адсорбционно-калориметрические измерения, а также методы анализа равновесного давления и дифференциального теплового равновесия.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определены изотермы адсорбции молекул NH_3 , H_2S , COS , C_2H_6 , CH_3SH , время теплового равновесия и основные термодинамические характеристики (ΔH , ΔG и ΔS) на цеолитах типа 5A с катионами Ca^{2+} и Na^+ , изотермы адсорбции обработаны в рамках общей теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), а их закономерности и механизмы доказаны на основе уравнений трехчленного математического аппарата ТОЗМ;

определено, что молекулы NH_3 на цеолите CaA (M-22) образуют ионно-молекулярные комплексы тетрамера $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ и димера $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ с катионами Ca^{2+} , а также комплексы $\text{Ca}^{2+}:2\text{NH}_3:2\text{NH}_3$ с последующими молекулами NH_3 , адсорбированными на адсорбенте и адсорбате, образуя в общей форме комплекс $8\text{NH}_3:\text{CaA}$ (M-22);

доказано, что молекулы NH_3 на цеолите CaA (M-34) образуют ионно-молекулярные комплексы тетрамера $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ и димера $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ с катионами Ca^{2+} , при этом адсорбат-адсорбатное взаимодействие не происходит, в результате чего формируется комплекс $6\text{NH}_3:\text{CaA}$ (M-34);

определено, что молекулы H_2S на цеолите CaA (M-22) образуют ионно-молекулярные комплексы тримера $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ и мономера $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ с катионами Ca^{2+} , формируя в общей сложности комплекс $4\text{H}_2\text{S}:\text{CaA}$ (M-22), а также установлено, что $\sim 0,78$ ммоль/г молекул H_2S адсорбируются в бескатионной части цеолита;

доказано, что молекулы H_2S на цеолите CaA (M-34) образуют ионно-молекулярные комплексы тетрамера $4\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ и мономера $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ с катионами Ca^{2+} , формируя в общей сложности комплекс $5\text{H}_2\text{S}:\text{CaA}$ (M-34), а также установлено, что $0,8$ ммоль/г молекул H_2S адсорбируются в бескатионной части цеолита;

установлено, что молекулы COS на цеолитах CaA (M-22) и CaA (M-34) образуют ионно-молекулярные комплексы в виде тримера $3\text{COS}:\text{Na}^+$ с участием катионов Na^+ и мономера $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ с участием катионов Ca^{2+} , что в общей сложности приводит к формированию комплекса $4\text{COS}:\text{CaA}$;

доказано, что молекулы этана на цеолитах CaA (M-22) и CaA (M-34) образуют ионно-молекулярные комплексы в виде димера $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ с участием катионов Na^+ , а при экспериментальных значениях давления адсорбция на катионах Ca^{2+} не происходит;

установлено, что молекулы CH_3SH на цеолитах CaA (M-22) и CaA (M-34) образуют мономерные ионно-молекулярные комплексы $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ и $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ с катионами Ca^{2+} , а также мономерный комплекс адсорбат-адсорбат с участием начальных молекул CH_3SH , адсорбированных на катионах Na^+ цеолита, что в общей сложности приводит к формированию комплекса $3\text{CH}_3\text{SH}:\text{CaA}$ (M-22, M-34);

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

на основе практических и теоретических исследований механизмов адсорбции молекул NH_3 , H_2S , COS, C_2H_6 и CH_3SH в порах цеолитов CaA (M-22) и CaA (M-34) разработаны возможности получения микропористых адсорбентов из местного сырья;

разработана методика определения механизмов адсорбции с использованием микрокалориметрического метода на высоковакуумной адсорбционной установке и математического аппарата уравнений общей теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ);

проведены испытания в натурально-физико-химической лаборатории АО "O'ZLITINEFTGAZ", в результате которых разработаны возможности адсорбционного удаления воды, серосодержащих, этановых и

азотсодержащих соединений из состава природного газа с использованием аналогов цеолита.

проведены экспериментальные испытания в производственной и технической лаборатории "Ферганского нефтеперерабатывающего завода", продемонстрировавшие возможности адсорбционного удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов (бензина и дизельного топлива) с применением аналогов цеолита.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов химического (элементного) и физико-химического (калориметрического, дифференциального термокинетического) анализа подтверждена лабораторными испытаниями.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что проведенные адсорбционно-калориметрические исследования служат основой для теоретического развития представлений о химической и физической адсорбции, а также являются необходимыми для практических расчетов аппаратов и процессов в сорбционной технике и определения основных термодинамических функций изученных систем.

Практическая значимость результатов исследования заключается в изучении полного механизма сорбции молекул различной физико-химической природы на цеолитах до давления насыщения в газовой фазе, а также формирования ионно-молекулярных комплексов молекул с катионами на активных центрах цеолитов, что способствует разработке и применению новых модифицированных сорбентов. Кроме того, результаты исследования могут быть использованы в специальных курсах по физической и коллоидной химии для магистрантов высших учебных заведений.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов, полученных с использованием высоковакуумной адсорбционно-калориметрической установки для определения основных термодинамических характеристик адсорбции (ΔH , ΔG и ΔS):

аналоги цеолитов типа СаА были внедрены на практике для очистки газа от воды в АО «O'ZLITINEFTGAZ» (справка АО «Узбекнефтьгаз» № 05-18-8/623 от 7 августа 2023 года). В результате удалось снизить содержание молекул воды в составе газа с 2,9 мг/л до 1,2 мг/л;

аналоги цеолитов типа СаА были внедрены на практике для очистки газа от H_2S , COS и CH_3SH в АО «O'ZLITINEFTGAZ» (справка АО «Узбекнефтьгаз» № 05-18-8/623 от 7 августа 2023 года). В результате удалось снизить содержание H_2S в составе газа с 2,9 мг/л до 0,0031 мг/л, COS — с 0,487 мг/л до 0,0031 мг/л, и метилмеркаптана - с 0,8954 мг/л до 0,00021 мг/л;

метод очистки газа от серосодержащих соединений с использованием аналогов цеолитов типа СаА был внедрён на практике в АО «O'ZLITINEFTGAZ» (справка АО «Узбекнефтьгаз» № 05-18-8/623 от 7 августа 2023 года). В результате удалось снизить содержание аммиака в составе газа с 3,2 мг/л до 1,5 мг/л, а этана — с 1,5 мг/л до 0,51 мг/л;

Метод очистки нефтепродуктов от таких примесей, как H_2S и COS , а также от CH_3SH и C_2H_6S с использованием аналогов цеолитов типа CaA был внедрён на практике в ООО «Ферганский НПЗ» (справка ООО «Ферганский НПЗ» № 01-02/2001 от 4 сентября 2023 года). В результате удалось очистить нефть от H_2S на 98%, а от CH_3SH и C_2H_6S - до 93%.

Апробация результатов исследования. Основные результаты данного исследования обсуждались на 10 международных, включая 2 публикации в базах данных Scopus и 8 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликование результатов исследования. По теме и материалам диссертации опубликовано 29 научных работ, в том числе 1 монография, 10 научных статей, 7 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 215 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** диссертации изложены актуальность и необходимость выбранной темы, цель и задачи исследования, степень изученности проблемы, методы исследования, объект и предмет исследования, соответствие работы приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан. Также представлены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных данных, раскрыта их теоретическая и практическая значимость, описано внедрение результатов исследования в практику, перечислены опубликованные работы и приведена информация о структуре и объёме диссертации.

В первой главе диссертации «**Структура, состав, физико-химические свойства и характеристики активных центров цеолитов типа LTA**» представлены результаты исследований цеолитов, синтезированных различными методами исследователями со всего мира, с детальным описанием их структуры, включая количество и расположение катионов в порах и на активных центрах, а также уникальных свойств цеолитов, таких как поверхностная химия, микропористая структура твёрдых фаз и их адсорбционное взаимодействие с активными центрами.

Во второй главе диссертации «**Адсорбция молекулы аммиака на цеолитах типа LTA**» подробно представлены изотермы адсорбции NH_3 на цеолитах CaA (M-22) и CaA (M-34), дифференциальная тепловая энергия адсорбции (Q_d), энтропия (S_d), время теплового равновесия (τ), а также механизм адсорбции, основанный на этих данных и уравнениях математического аппарата общей теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Адсорбция NH₃ на цеолите СаА (М-22). На рисунках 1а и 1б приведены изотермы адсорбции NH₃ на цеолите СаА (М-22). При низких степенях насыщения NH₃ демонстрирует прочное связывание в виде ионно-молекулярных комплексов. Изотерма достигает значения 10,36 ммоль/г при P/P_s=0,0534 (467 мм.рт.ст.). Полная адсорбция распределяется следующим образом: 30 % осуществляется при давлении до 0,34 мм.рт.ст., 40 % - до 1 мм.рт.ст., 50 % - до 6 мм.рт.ст., 60 % - до 24 мм.рт.ст., 65 % - до 50 мм.рт.ст., а 81 % достигается при давлении до 377 мм.рт.ст. При 3 ммоль/г и P/P_s=3,5·10⁻⁴ (0,34 мм.рт.ст.) формируется комплекс 4NH₃:Na⁺, соответствующий количеству Na⁺ (0,76 ммоль/г), при P/P_s=6·10⁻⁴ (6 мм.рт.ст.) и 5 ммоль/г образуется комплекс 1NH₃:Ca²⁺ (количество Ca²⁺ 1,9 ммоль/г), при 6,8 ммоль/г и P/P_s = 0,0137 (120 мм.рт.ст.) - комплекс 2NH₃:Ca²⁺, при 8,7 ммоль/г и P/P_s = 0,05 (380 мм.рт.ст.) - комплекс Ca²⁺:2NH₃:NH₃, а при ~10,6 ммоль/г и P/P_s = 0,054 (467 мм.рт.ст.) - комплекс Ca²⁺:2NH₃:2NH₃, что в общем приводит к образованию комплекса 8NH₃:СаА(М-22).

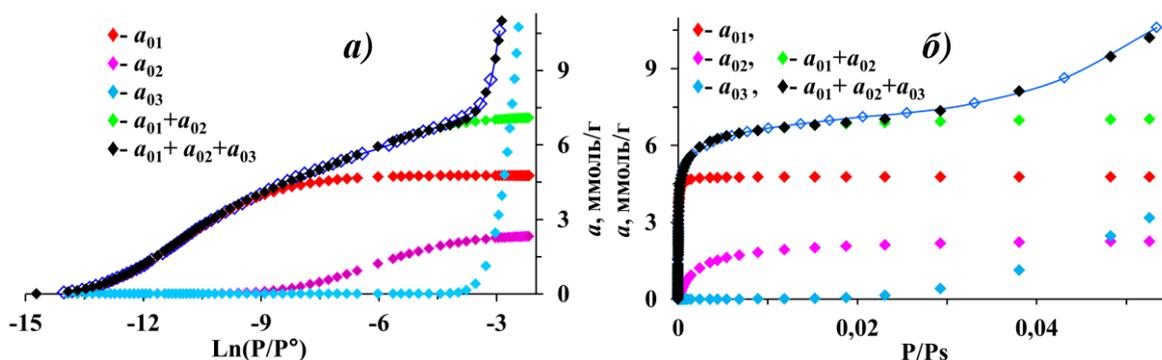


Рис. 1. Изотерма адсорбции молекул NH₃ на цеолите СаА (М-22) (◇ - экспериментальные данные, ◆, ◆, ◆, ◆ - расчётные значения по уравнению ТОЗМ).

Из изотермы в координатах Ln(P/P_s) видно формирование комплексов, соответствующих количествам Na⁺ и Ca²⁺. Изотерма адсорбции NH₃ на цеолите СаА (М-22) описывается трёхчленным уравнением общей ТОЗМ:

$$a = 4,77 \exp[-(A/28.78)^7] + 2,344 \exp[-(A/16.82)^4] + 53,1 \exp[-(A/5.25)^3] \quad (1)$$

Значения, рассчитанные по ТОЗМ, соответствуют экспериментальным данным. Первые два члена уравнения описывают адсорбцию молекул NH₃ на активных центрах цеолита, содержащих катионы Na⁺ и Ca²⁺.

На рисунках 2б и 2в представлены изменения энтальпии (а) и энтропии (б) адсорбции NH₃ на цеолите СаА (М-22). Энтальпия линейно снижается с ~135 кДж/моль при 0,37 ммоль/г до 97 кДж/моль, соответствуя комплексу NH₃:2Na⁺, при 0,76 ммоль/г происходит перераспределение Na⁺, формируется комплекс 1NH₃:Na⁺, при 1,5 ммоль/г и 70 кДж/моль образуется комплекс 2NH₃:Na⁺, при 2,2 ммоль/г и 63 кДж/моль - комплекс 3NH₃:Na⁺, при 3 ммоль/г и 64 кДж/моль - тетрамер 4NH₃:Na⁺, при 4,9 ммоль/г и 58 кДж/моль - мономер 1NH₃:Ca²⁺. При 6,8 ммоль/г энтальпия снижается до значения, соответствующего конденсации NH₃, формируется димер 2NH₃:Ca²⁺, завершающий сорбцию на катионах цеолита, а 2 молекулы NH₃ (3,8 ммоль/г) сорбируются друг с другом.

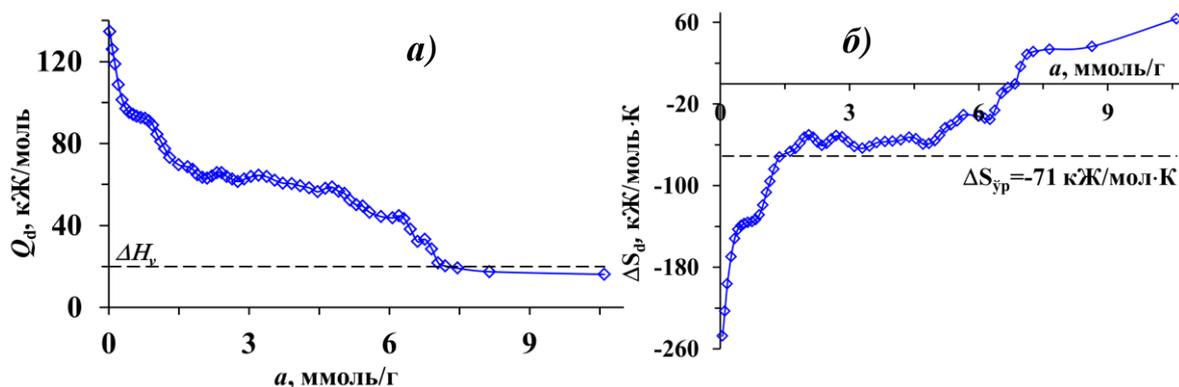


Рис. 2. Дифференциальная энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции NH₃ на цеолите СаА (М-22).

Энтропия адсорбции изменяется в соответствии с формирующимися механизмами и располагается ниже энтропии жидкого NH₃, что указывает на ограниченную подвижность молекул NH₃ (рис. 2б). Энтропия изменяется в соответствии с количеством Na⁺ и Ca²⁺ в составе цеолита. На рисунке 2б чётко видно, что при 3 ммоль/г с катионами Na⁺ формируется комплекс 4NH₃:Na⁺, а при 6,8 ммоль/г с катионами Ca²⁺ образуется комплекс 2NH₃:Ca²⁺. Среднее изменение энтропии составляет -71 Дж/моль·К, что свидетельствует о достаточно ограниченной подвижности молекул NH₃. Изменение энтропии подтверждает образование комплексов 6NH₃:СаА(М-34) на катионах Na⁺ и Ca²⁺ цеолита, комплекса Ca²⁺:2NH₃:2NH₃ при 10,6 ммоль/г, а также формирования в общей сложности комплекса 8NH₃:СаА(М-22).

Адсорбция NH₃ на цеолите СаА (М-34). На рисунках 3а и 3б представлены изотермы адсорбции NH₃ на цеолите СаА (М-34). При $P/P_s = 3,73 \cdot 10^{-6}$ адсорбция составляет 0,12 ммоль/г, что свидетельствует о прочном ионно-молекулярном связывании NH₃. Изотерма достигает значения 7,22 ммоль/г при $P/P_s = 0,06$ ($P = 524$ мм.рт.ст.). Полная адсорбция распределяется следующим образом: 40% достигается при давлении до 0,37 мм.рт.ст., 53% - до 1 мм.рт.ст., 50% - до 0,77 мм.рт.ст., 69% - до 10 мм.рт.ст., 82% - до 50 мм.рт.ст., а 96% - до 389 мм.рт.ст. В начальной области при $P/P_s = 0,0001143$ ($P = 1$ мм.рт.ст., $k = 53\%$) давление увеличивается очень медленно, достигая значения 3,85 ммоль/г. Адсорбция при 3,85 ммоль/г превышает количество Na⁺ (0,96 ммоль/г) в 4 раза, что соответствует формированию комплекса 4NH₃:Na⁺, при $P/P_s = 0,0046$ ($P = 40$ мм.рт.ст.) и 5,75 ммоль/г образуется комплекс 1NH₃:Ca²⁺ ($k = 80\%$), а для формирования комплекса 2NH₃:Ca²⁺ давление резко увеличивается до предельного диапазона измерений устройства ($P/P_s = 0,06$ или $P = 526$ мм.рт.ст.), в целом адсорбция NH₃ на СаА (М-34) завершается формированием механизмов 6NH₃:Ме с участием Na⁺ и Ca²⁺. Из изотермы в координатах $\ln(P/P_s)$ чётко видно образование комплексов в соответствии с количеством Na⁺ и Ca²⁺.

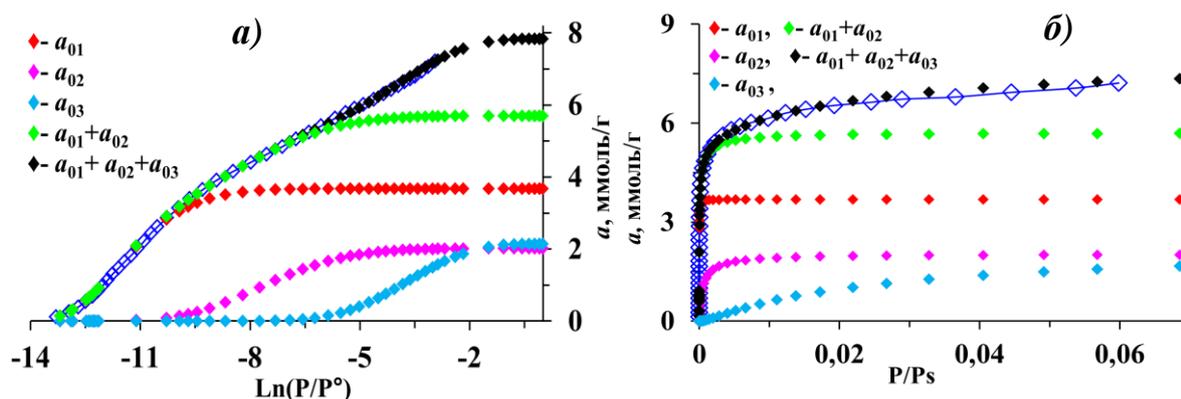


Рис. 3. Изотерма адсорбции NH_3 на цеолите CaA (M-34) (\diamond -экспериментальные данные, $\blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge$ -расчётные значения по уравнению ТОЗМ).

Изотерма адсорбции NH_3 на цеолите CaA (M-34) описывается с использованием трёхчленного уравнения общей теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ):

$$a = 3,678 \exp[-(A/29.55)^{10}] + 2,05 \exp[-(A/20.52)^5] + 2,143 \exp[-(A/10.63)^3] \quad (2)$$

Значения, рассчитанные по уравнению ТОЗМ, соответствуют экспериментальным данным. 1-член уравнения подтверждает механизм образования комплекса $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$ на катионах Na^+ , а 2- и 3-члены описывают механизмы формирования комплексов $1\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ и $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ на катионах Ca^{2+} соответственно.

На рисунках 4б и 4в представлены энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции NH_3 на цеолите CaA (M-22). Дифференциальная энтальпия снижается с ~ 136 кДж/моль при 0,96 ммоль/г до 81 кДж/моль, соответствующая формированию комплекса $1\text{NH}_3:\text{Na}^+$, затем достигает 74 кДж/моль при 1,92 ммоль/г для комплекса $2\text{NH}_3:\text{Na}^+$, 68 кДж/моль при 2,9 ммоль/г для комплекса $3\text{NH}_3:\text{Na}^+$ и 70 кДж/моль при 3,85 ммоль/г для комплекса $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$, при 5,75 ммоль/г и 34,5 кДж/моль формируется комплекс $1\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$, а с дальнейшим снижением энтальпии до 20 кДж/моль завершается формирование комплекса $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$, завершая процесс адсорбции на цеолите CaA (M-34). После формирования каждого комплекса увеличение энтальпии адсорбции является результатом выделения дополнительной энергии, вызванной взаимодействием молекул NH_3 за счет сил Ван-дер-Ваальса.

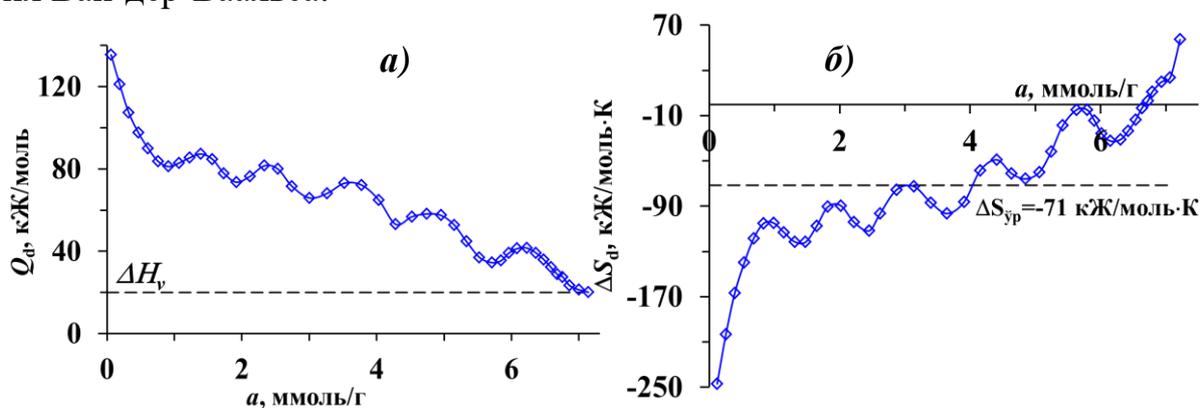


Рис. 4. Дифференциальная энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции NH_3 на цеолите CaA (M-34).

Экстремумы изменения энтропии соответствуют каждому формирующемуся механизму адсорбции и в целом располагаются значительно ниже значения энтропии жидкого NH_3 , что свидетельствует об ограниченной подвижности молекул NH_3 (рис. 4б). Изменение энтропии подтверждает формирование ионно-молекулярных механизмов, отражённых на изотерме и в энтальпии, и варьируется в соответствии с количеством Na^+ и Ca^{2+} в составе цеолита. На основании рисунка 4б видно, что при 3,85 ммоль/г с катионами Na^+ формируется комплекс $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$, а при 7,66 ммоль/г с катионами Ca^{2+} - комплекс $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$. Среднее изменение энтропии составляет -72 Дж/моль·К, что свидетельствует о достаточно ограниченной подвижности молекул NH_3 . В целом изменение энтропии подтверждает формирование ионно-молекулярного механизма $6\text{NH}_3:\text{Me}$ с участием Na^+ и Ca^{2+} .

В третьей главе диссертации «Адсорбция молекул сероводорода на цеолитах типа LTA» подробно рассмотрены изотермы адсорбции H_2S на цеолитах CaA (M-22) и CaA (M-34), дифференциальная энтальпия (Qd), энтропия (Sd), время теплового равновесия (τ), а также механизм адсорбции, основанный на этих данных и уравнениях математического аппарата, выраженных в рамках ТОЗМ.

Адсорбция H_2S на цеолите CaA (M-22). На рисунках 5а и 5б представлены изотермы адсорбции H_2S на цеолите CaA (M-22). При низких степенях насыщения, при $P/P_s=7,1 \cdot 10^{-7}$, адсорбция составляет 0,092 ммоль/г. Это указывает на прочное связывание H_2S . Изотерма достигает значения 4,95 ммоль/г при $P/P_s=0,0278$ ($P=549$ мм.рт.ст.). Полная адсорбция распределяется следующим образом: 22 % достигается при давлении до 0,75 мм.рт.ст., 43 % - до 4 мм.рт.ст., 56 % - до 10 мм.рт.ст., 82 % - до 78 мм.рт.ст., 83 % - до 100 мм.рт.ст., 87 % - до 172 мм.рт.ст., а 93 % - до 317 мм.рт.ст.

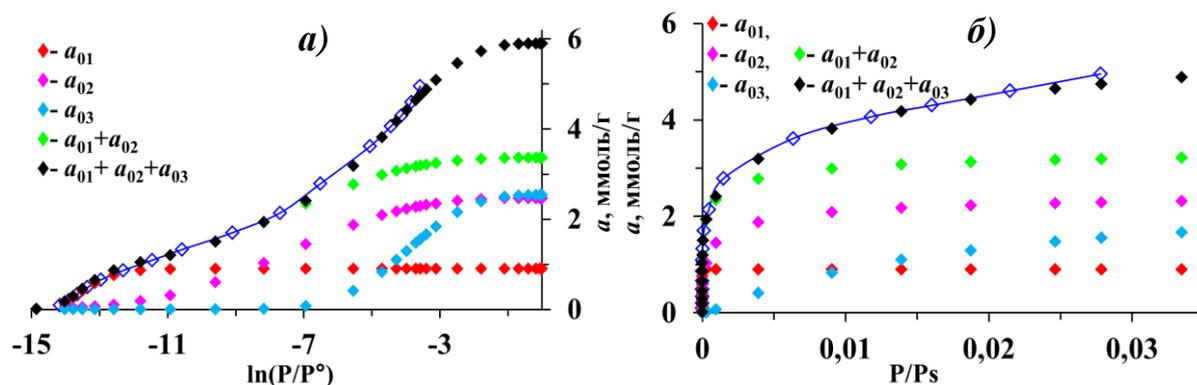


Рис. 5. Изотерма адсорбции H_2S на цеолите CaA (M-22) (\diamond -экспериментальные данные, $\blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge$ -расчётные значения по уравнению ТОЗМ).

На основании рисунка 5а при $\sim 2,3$ ммоль/г и $P/P_s=4,5 \cdot 10^{-5}$ ($P=4$ мм.рт.ст.) формируется комплекс $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, соответствующий количеству Na^+ (0,76 ммоль/г) и достигающий 44 % от общей адсорбции ($k=44$ %). С этого комплекса начинается резкое увеличение P/P_s , связанное с адсорбцией H_2S на Ca^{2+} , при этом при 4,95 ммоль/г формируется комплекс $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$. В общей сложности образуется комплекс $4\text{H}_2\text{S}:\text{Me}$, завершающий сорбцию H_2S

на цеолите СаА (М-22). Также из графика изотермы в координатах $\ln(P/P_s)$ (рисунок 5б) видно, что комплексы формируются в соответствии с количеством Na^+ и Ca^{2+} .

Изотерма адсорбции H_2S на цеолите СаА (М-22) описывается с использованием трёхчленного уравнения ТОЗМ:

$$a=0,9\exp[-(A/34,35)^{22}]+2,465\exp[-(A/21,54)^3]+2,54\exp[-(A/11,42)^3] \quad (3)$$

Значения, рассчитанные по уравнению ТОЗМ, соответствуют экспериментальным данным. 1-член уравнения подтверждает взаимодействие с катионами Na^+ , 2-член отражает формирование комплекса $2\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, преимущественно на Na^+ и частично на Ca^{2+} , а 3-член подтверждает механизмы адсорбции на катионах Ca^{2+} .

На рисунках 5б и 5в представлены изменения энтальпии (а) и энтропии (б) адсорбции NH_3 на цеолите СаА (М-22). В начальной области энтальпия снижается с ~ 91 кДж/моль до 56 кДж/моль, образуя ступень при адсорбции 0,76 ммоль/г. Количество адсорбции 0,76 ммоль/г соответствует количеству Na^+ в составе цеолита, что указывает на формирование комплекса $1\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ адсорбат/адсорбент. При 1,5 ммоль/г энтальпия снижается до 50 кДж/моль, что соответствует формированию комплекса $2\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, а при 2,3 ммоль/г она увеличивается до 52 кДж/моль, что указывает на образование комплекса $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, завершая сорбцию H_2S на катионах Na^+ . Увеличение энтальпии на 2 кДж/моль после формирования моно- и димерных комплексов связано с выделением дополнительной энергии, обусловленной слабым взаимодействием молекул H_2S через силы Ван-дер-Ваальса. При 4,2 ммоль/г энтальпия снижается до 37 кДж/моль, что соответствует формированию комплекса $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ на катионах Ca^{2+} , а при 4,95 ммоль/г энтальпия уменьшается до 20 кДж/моль, что соответствует теплоте конденсации H_2S , завершая процесс адсорбции на данном цеолите. Изменение энтропии адсорбции молекул H_2S (ΔS_a) на цеолите СаА (М-22) представлено на рисунке 6б. Экстремумы изменения энтропии полностью подтверждают формирующиеся механизмы адсорбции, включая линейное изменение энтропии от 2,3 ммоль/г до $\sim 4,2$ ммоль/г ($\Delta a \approx 1,9$ ммоль/г, что соответствует количеству Ca^{2+}), на основе чего установлен механизм формирования ионно-молекулярного комплекса $\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ на катионах Ca^{2+} .

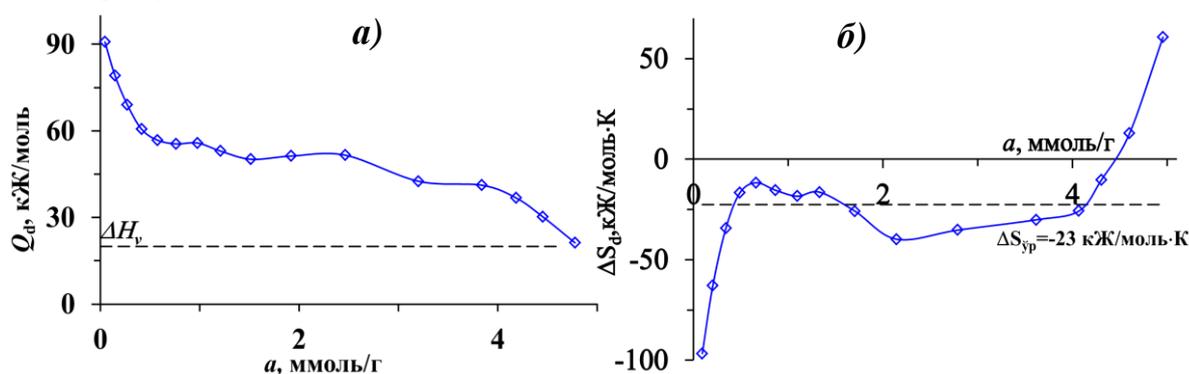


Рис. 6. Дифференциальная энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции H_2S на цеолите СаА (М-22).

Изменение энтропии в целом располагается ниже значения энтропии жидкого H_2S , что указывает на ограниченную подвижность молекул H_2S . Изменение энтропии подтверждает формирующиеся на изотерме и в энтальпии ионно-молекулярные механизмы и изменяется пропорционально количеству Na^+ и Ca^{2+} в составе цеолита. При 2,3 ммоль/г на катионах Na^+ формируется комплекс $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, а при 4,2 ммоль/г на катионах Ca^{2+} - комплекс $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$, что ясно видно из данных. Среднее изменение энтропии составляет -23 Дж/моль·К, что свидетельствует о частично ограниченной подвижности молекул H_2S . Изменение энтропии подтверждает формирование ионно-молекулярных механизмов $4\text{H}_2\text{S}:\text{Me}$ с участием Na^+ и Ca^{2+} .

Адсорбция H_2S на цеолите СаА (М-34). На рисунках 7а и 7б представлены изотермы адсорбции H_2S на цеолите СаА (М-34). При низких степенях насыщения, при $P/P_s=1,67 \cdot 10^{-6}$, адсорбция составляет 0,12 ммоль/г. Это указывает на прочное связывание H_2S . Изотерма достигает значения 6,6 ммоль/г при $P/P_s=0,0336$ ($P=582$ мм.рт.ст.). Полная адсорбция распределяется следующим образом: 23 % достигается при давлении до 2,27 мм.рт.ст., 36 % - до 11,4 мм.рт.ст., 47 % - до 35 мм.рт.ст., 56 % - до 87 мм.рт.ст., 71 % - до 311 мм.рт.ст., а 83 % - до 477 мм.рт.ст. Изотерма линейно изменяется до ~0,96 ммоль/г, что соответствует формированию комплекса $1\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ на катионах Na^+ , при $P/P_s=3,8 \cdot 10^{-4}$ ($P=6,8$ мм.рт.ст.) начинается второй линейный участок, соответствующий формированию комплекса $2\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ при ~1,92 ммоль/г, затем при 2,88 ммоль/г и $P/P_s=0,001$ ($P=15$ мм.рт.ст.) формируется комплекс $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, при 3,84 ммоль/г и $P/P_s=0,004$ ($P=90$ мм.рт.ст.) - комплекс $4\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$. При $P/P_s=0,0278$ ($P=582$ мм.рт.ст.) и 5,75 ммоль/г формируется комплекс $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$. В общей сложности адсорбция H_2S завершается при ~6,6 ммоль/г с формированием комплекса $5\text{H}_2\text{S}:\text{Me}$. Изотерма адсорбции H_2S на цеолите СаА (М-34) описывается с использованием трёхчленного уравнения ТОЗМ:

$$a=1,62\exp[-(A/29,17)^7]+2,4\exp[-(A/18,57)^5]+5,43\exp[-(A/9,43)^3] \quad (4)$$

Значения, рассчитанные по ТОЗМ, полностью соответствуют экспериментальным данным. Первые два члена уравнения подтверждают формирование комплексов $4\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ на активных центрах цеолита с катионами Na^+ и $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ на центрах с катионами Ca^{2+} . График изотермы в координатах $\text{Ln}(P/P_s)$ (рисунок 7б) демонстрирует, что формирование комплексов согласуется с количеством Na^+ и Ca^{2+} в цеолите.

На рисунке 7 представлены изменения энтальпии (а) и энтропии (б) адсорбции H_2S на цеолите СаА (М-34). В начальной области энтальпия составляет ~91 кДж/моль. При 0,96 ммоль/г она снижается до 65 кДж/моль, что соответствует формированию комплекса $1\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, затем снижается до 50 кДж/моль при 1,92 ммоль/г, соответствуя комплексу $2\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$. При 2,9 ммоль/г энтальпия увеличивается до 52 кДж/моль, что указывает на формирование комплекса $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, а при 3,9 ммоль/г адсорбции и 42 кДж/моль формируется тетрамер $4\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$, завершая процесс адсорбции на катионах Na^+ .

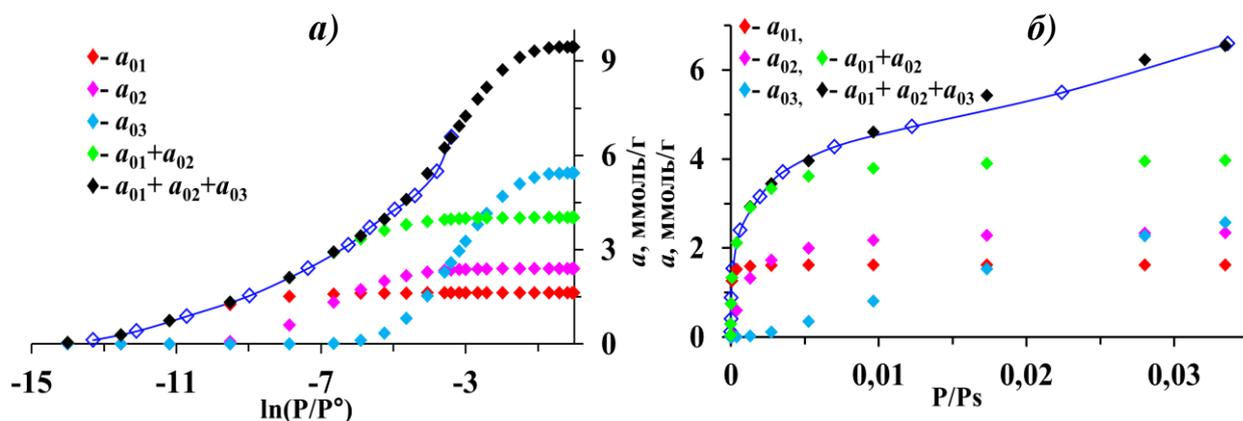


Рис. 7. Изотерма адсорбции H_2S на цеолите CaA (M-34) (\diamond -экспериментальные данные, $\blacklozenge, \color{magenta}\blacklozenge, \color{cyan}\blacklozenge, \color{green}\blacklozenge, \blacklozenge$ -расчётные значения по уравнению ТОЗМ).

Частичное увеличение энтальпии на 2 кДж/моль после формирования моно- и димерных комплексов H_2S является результатом слабого взаимодействия молекул H_2S через силы Ван-дер-Ваальса.

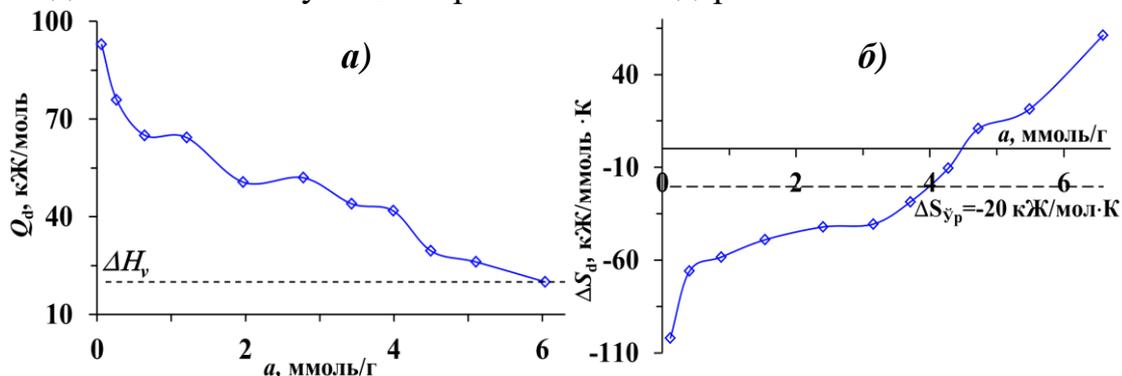


Рис. 8. Дифференциальная энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции H_2S на цеолите CaA (M-34).

Изменение энтропии адсорбции молекул H_2S (ΔS_a) на цеолите CaA (M-34) представлено на рисунке 8б. Экстремумы изменения энтропии подтверждают формирующиеся механизмы адсорбции. Энтропия увеличивается с -102 Дж/моль·К до -58 Дж/моль·К, формируя ступень, соответствующую комплексу $1H_2S:Na^+$, а при адсорбции $3,9$ ммоль/г линейно возрастает до -27 Дж/моль·К, отражая формирование ди-, три- и тетрамера $4H_2S:Na^+$. При $5,75$ ммоль/г энтропия увеличивается до 25 Дж/моль·К, соответствуя формированию комплекса $1H_2S:Ca^{2+}$. Среднее значение изменения энтропии составляет -20 Дж/моль·К, что свидетельствует об ограниченной подвижности молекул H_2S .

В четвёртой главе диссертации «Адсорбция молекул карбонилсульфида на цеолитах типа LTA» подробно рассмотрены изотермы адсорбции COS на цеолитах CaA (M-22) и CaA (M-34), дифференциальная тепловая энергия адсорбции (Q_d), изменение энтропии (S_d), время теплового равновесия (τ), а также механизм адсорбции, основанный на этих данных и математическом аппарате уравнений, переработанных в рамках ТОЗМ.

Адсорбция COS на цеолите CaA (M-22). На рисунках 9а и 9б представлены экспериментальные значения адсорбции молекул COS на

цеолите CaA (M-22) в координатах P/P_s и $\ln(P/P_s)$, а также изотермы, рассчитанные по каждому члену уравнения ТОЗМ. Изотерма достигает значения 4,3 ммоль/г при $P/P_s=0,0687$ ($P=510$ мм.рт.ст.). Полная адсорбция распределяется следующим образом: 26 % достигается при давлении до 2 мм.рт.ст., 47 % - до 9 мм.рт.ст., 58 % - до 30 мм.рт.ст., 65 % - до 100 мм.рт.ст., и 86 % - до 376 мм.рт.ст. Изгиб изотермы при 4,3 ммоль/г отражает сорбцию COS на последующих сорбционно-активных центрах, где до 4,3 ммоль/г формируются тримерные комплексы COS с Na^+ и мономерные комплексы с Ca^{2+} . При адсорбции $\sim 0,76$ ммоль/г молекулы COS формируют комплекс $1\text{COS}:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ . При 2,3 ммоль/г изотерма линейно изменяется до $P/P_s=0,00145$ ($P=16,3$ мм.рт.ст.), что превышает количество Na^+ в 3 раза и указывает на последовательное формирование комплексов COS вплоть до тримера $3\text{COS}:\text{Na}^+$. Начиная с 2,3 ммоль/г, молекулы COS начинают адсорбироваться на катионах Ca^{2+} . При $P/P_s=0,0687$ ($P=510$ мм.рт.ст.) и 4,29 ммоль/г формируется комплекс $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$, что в общей сложности приводит к образованию комплекса $4\text{COS}:\text{Me}$. Таким образом, адсорбция COS на цеолите CaA (M-22) завершается.

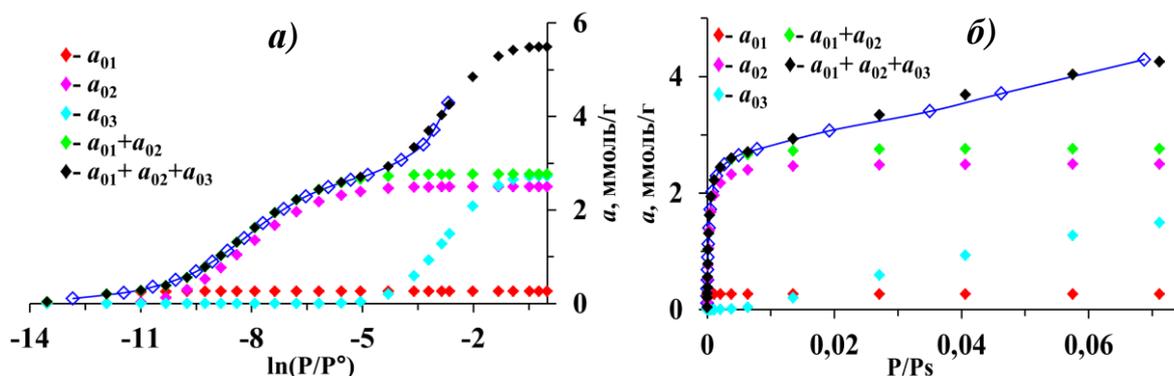


Рис. 9. Изотерма адсорбции COS на цеолите CaA (M-22) (\diamond -экспериментальные данные, $\blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge$ -расчётные значения по уравнению ТОЗМ).

Изотерма адсорбции COS на цеолите CaA (M-22) описывается с использованием трёхчленного уравнения ТОЗМ:

$$a=0,265\exp[-(A/32,65)^{16}]+2,5\exp[-(A/21,62)^6]+2,724\exp[-(A/7,88)^3] \quad (5)$$

Значения, рассчитанные по уравнению ТОЗМ, полностью соответствуют экспериментальным данным. Первые 2 члена уравнения подтверждают формирование комплекса $3\text{COS}:\text{Na}^+$ на катионах Na^+ , а 3-член отражает образование комплекса $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ на катионах Ca^{2+} . График изотермы в координатах $\ln(P/P_s)$ (рисунок 9б) демонстрирует формирование комплексов в соответствии с количеством Na^+ и Ca^{2+} .

На рисунках 10а и 10б представлены изменения энтальпии (а) и энтропии (б) адсорбции COS на цеолите CaA (M-22). В начальной области энтальпия адсорбции составляет ~ 91 кДж/моль. С увеличением количества адсорбции она снижается до 62 кДж/моль при 0,6 ммоль/г, затем увеличивается до 66 кДж/моль при 0,76 ммоль/г, формируя ступень, соответствующую комплексу $1\text{COS}:\text{Na}^+$. При 1,56 ммоль/г энтальпия снова возрастает до 60 кДж/моль, отражая формирование комплекса $2\text{COS}:\text{Na}^+$, а при $\sim 2,2$ ммоль/г завершается адсорбция на Na^+ с образованием комплекса

3COS:Na⁺. Далее, при 4,2 ммоль/г молекулы COS образуют комплекс 1COS:Ca²⁺ с катионами Ca²⁺, при этом энтальпия снижается до 20 кДж/моль, завершая процесс адсорбции.

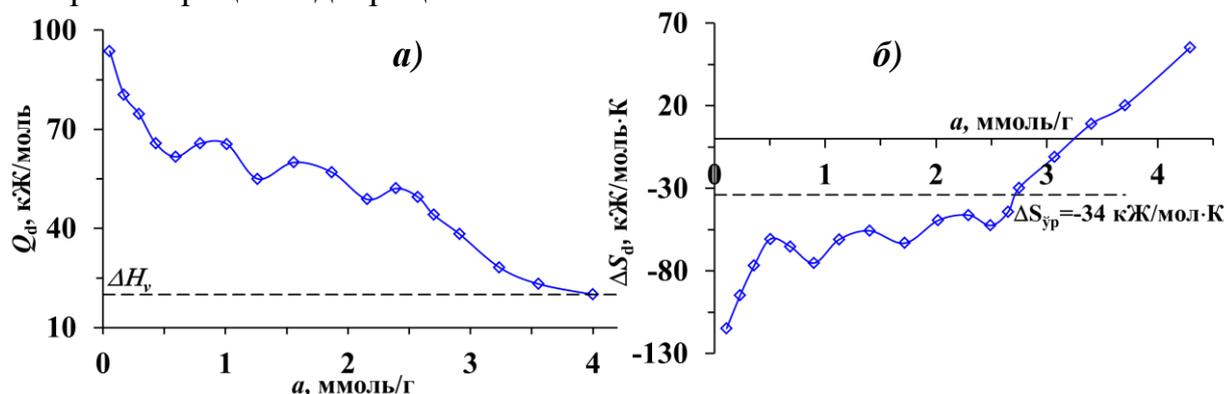


Рис. 10. Дифференциальная энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции COS на цеолите СаА (М-22).

На рисунке 10б представлена зависимость изменения энтропии адсорбции COS на СаА (М-22) от степени насыщения. Энтропия адсорбции располагается ниже значения энтропии жидкого COS, за исключением области при 0,6 ммоль/г, где она превышает энтропию жидкого COS. Процесс адсорбции включает ступенчатые участки, соответствующие двум значениям по 0,76 ммоль/г и одному значению 1,89 ммоль/г, что указывает на формирование адсорбционных комплексов. Энтропия снижается с -115 Дж/моль·К до -68 Дж/моль·К при 0,76 ммоль/г, соответствуя формированию комплекса 1COS:Na⁺, затем снижается до -68 Дж/моль·К при 1,55 ммоль/г, отражая формирование комплекса 2COS:Na⁺, и до -63 Дж/моль·К при 2,2 ммоль/г для комплекса 3COS:Na⁺. При 4,3 ммоль/г энтропия увеличивается до 55 Дж/моль·К, что указывает на формирование комплекса 1COS:Ca²⁺. Частичное снижение, а затем увеличение энтропии при формировании комплексов на катионах Na⁺ связано с выделением тепла при взаимодействии молекул COS и затруднением их локализации, что приводит к ограничению подвижности молекул COS.

Адсорбция COS на цеолите СаА (М-34). На рисунках 11а и 11б представлены изотермы адсорбции COS на цеолите СаА (М-34). При низких степенях насыщения адсорбция составляет 0,15 ммоль/г при P/P_s=7,2·10⁻⁶ (P=0,05 мм.рт.ст.). Изотерма достигает значения 3,62 ммоль/г при P/P_s=0,06 (P=588 мм.рт.ст.). Полная адсорбция распределяется следующим образом: 31 % достигается при давлении до 2 мм.рт.ст., 75 % - до 144 мм.рт.ст., 83 % - до 264 мм.рт.ст., и 93 % - до 423 мм.рт.ст.

Значение изотермы при P/P_s=7,2·10⁻⁶ указывает на то, что молекулы COS образуют прочные ионно-молекулярные комплексы в матрице цеолита. Изотерма изменяется линейно до P/P_s=5,8·10⁻⁴ (P=15 мм.рт.ст.) при адсорбции ~1,9 ммоль/г. Это значение в 2 раза превышает количество Na⁺ в составе цеолита (0,96 ммоль/г), что указывает на последовательное формирование комплексов 2COS:Na⁺. Вторая линейная область соответствует адсорбции 2,9 ммоль/г и P/P_s=0,0242 (P=263 мм.рт.ст.), где формируется комплекс 3COS:Na⁺, завершивший процесс адсорбции COS на

катионах Na^+ . Резкий двукратный рост равновесного давления после формирования комплекса $3\text{COS}:\text{Na}^+$ дополнительно подтверждает завершение адсорбции на Na^+ .

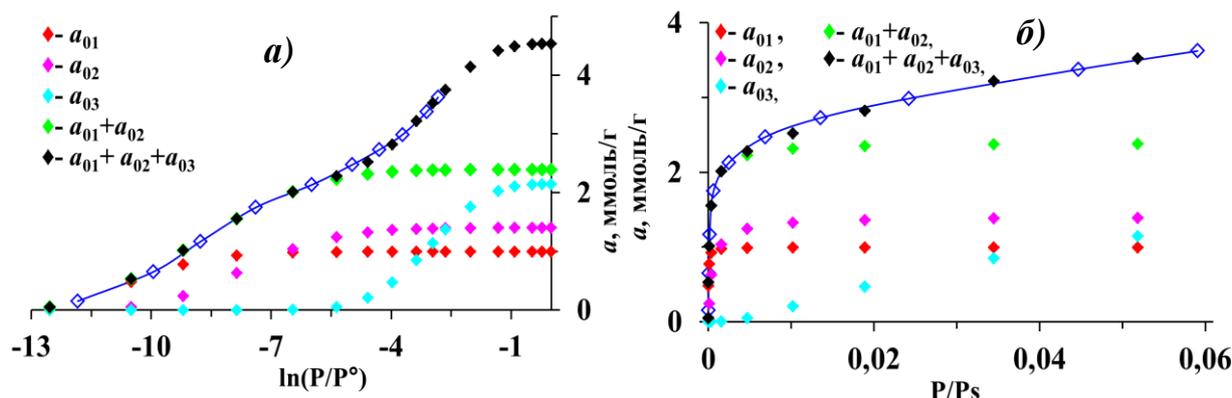


Рис. 11. Изотерма адсорбции COS на цеолите CaA (M-34) (\diamond -

экспериментальные данные, \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge , \blacklozenge -расчётные значения по уравнению ТОЗМ).

При относительном давлении $P/P_s=0,059$ ($P=588$ мм.рт.ст.) и адсорбции 3,6 ммоль/г в целом формируется комплекс $3,5\text{COS}:\text{Me}$, завершая процесс сорбции COS на цеолите CaA (M-34).

Изотерма адсорбции COS на цеолите CaA (M-34) описывается с использованием трёхчленного уравнения ТОЗМ:

$$a=1,0\exp[-(A/27,53)^8]+1,4\exp[-(A/20,7)^5]+2,143\exp[-(A/8,7)^3] \quad (6)$$

Значения, рассчитанные по уравнению ТОЗМ, полностью соответствуют экспериментальным данным. Первые 2 члена уравнения подтверждают формирование комплекса $3\text{COS}:\text{Na}^+$ на катионах Na^+ , а 3-член отражает последовательное формирование комплекса $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$, сначала частично на Na^+ , а затем на Ca^{2+} . График изотермы в координатах $\ln(P/P_s)$ (рисунок 10а) также демонстрирует образование тримерных и мономерных ионно-молекулярных комплексов в соответствии с количеством Na^+ и Ca^{2+} .

На рисунках 12а и 12б представлены дифференциальная энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции COS на цеолите CaA (M-22). В начальной области дифференциальная энтальпия составляет ~ 94 кДж/моль. С увеличением сорбционного объёма при адсорбции 0,91 ммоль/г энтальпия достигает значения 58 кДж/моль, формируя ступень. Это значение соответствует количеству катионов Na^+ в составе цеолита (0,91 ммоль/г). Это указывает на то, что каждая молекула COS формирует мономерный ионно-молекулярный комплекс $1\text{COS}:\text{Na}^+$ с одним катионом Na^+ . Таким образом, молекулы COS сначала адсорбируются на катионах Na^+ , присутствующих в составе цеолита. Именно поэтому при адсорбции 0,96 ммоль/г наблюдается ступень на кривой энтальпии. С увеличением насыщения цеолита энтальпия снижается до 50 кДж/моль при адсорбции 1,92 ммоль/г, что соответствует формированию димерного ионно-молекулярного комплекса $2\text{COS}:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ . При формировании тримерного комплекса $3\text{COS}:\text{Na}^+$ энтальпия уменьшается с 50 кДж/моль до 40 кДж/моль. Частичное увеличение энтальпии на 2 кДж/моль при формировании моно-, ди- и тримерных комплексов объясняется выделением дополнительной энергии,

обусловленной слабым взаимодействием молекул COS через силы Ван-дер-Ваальса. Далее последующие молекулы COS адсорбируются на катионах Ca^{2+} .

На рисунке 126 представлена зависимость молярной дифференциальной энтропии (ΔS_a) адсорбции молекул COS на цеолите CaA (M-34) от степени насыщения. Энтропия увеличивается до -56 Дж/моль·К при формировании комплекса $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ на катионах Na^+ и остаётся неизменной до адсорбции $2,13$ ммоль/г. При формировании тримерного ионно-молекулярного комплекса $3\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ энтропия сначала снижается до -63 Дж/моль·К, что связано с трудностями локализации молекул COS в матрице цеолита. По мере завершения формирования тримерного комплекса $3\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ энтропия увеличивается до -46 Дж/моль·К.

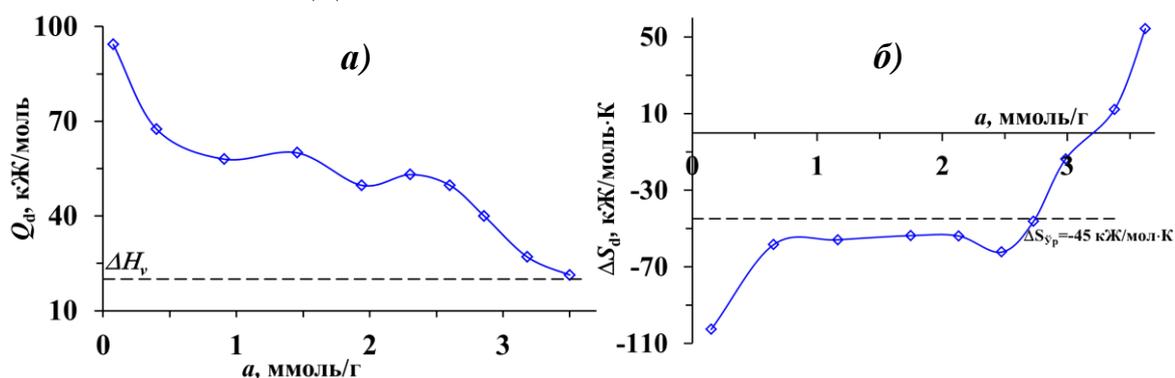


Рис. 12. Дифференциальная энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции COS на цеолите CaA (M-34).

При адсорбции $3,62$ ммоль/г энтропия увеличивается до 54 Дж/моль·К, что указывает на завершение сорбционного процесса. Это значение связано с сорбцией молекул COS в области, где их подвижность не ограничена. Среднее изменение энтропии составляет -45 Дж/моль·К, что свидетельствует о достаточном ограничении подвижности молекул COS.

В пятой главе диссертации «Адсорбция молекул этана на цеолитах типа LTA» подробно рассмотрены изотермы адсорбции этана на цеолитах CaA (M-22) и CaA (M-34), дифференциальная тепловая энергия адсорбции (Q_d), изменение энтропии (S_d), время теплового равновесия (τ), а также механизм адсорбции, основанный на этих данных и математическом аппарате уравнений, переработанных в рамках ТОЗМ.

Адсорбция этана на цеолите CaA (M-22). На рисунках 13а и 13б представлены изотермы адсорбции этана на цеолите CaA (M-22). При низких степенях насыщения при $P/P_s=6,95 \cdot 10^{-5}$ ($P=2,4$ мм.рт.ст.) адсорбция составляет $0,047$ ммоль/г, что указывает на непрочное ионно-молекулярное связывание молекул этана. Изотерма адсорбции достигает значения $1,49$ ммоль/г при $P/P_s=0,0198$ ($P=607$ мм.рт.ст.). Полная адсорбция распределяется следующим образом: 3% достигается при давлении до $2,4$ мм.рт.ст., 18% - до 19 мм.рт.ст., 65% - до 128 мм.рт.ст., 86% - до 320 мм.рт.ст., и 93% - до 498 мм.рт.ст. На основании рисунков 13а и 13б видно, что с насыщением сорбционного объёма резкий рост равновесного относительного давления указывает на крайне слабую энергию формирования комплексов этан/цеолит.

На основании рисунка 13б, начиная с адсорбции 0,76 ммоль/г, относительное давление резко возрастает. Это количество адсорбции соответствует содержанию Na^+ в цеолите (0,76 ммоль/г), что указывает на формирование комплекса $1\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ ($k=50\%$). Последующие молекулы этана формируют комплекс $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ при $\sim 1,5$ ммоль/г адсорбции ($k=100\%$), завершая процесс сорбции этана на цеолите СаА (М-22).

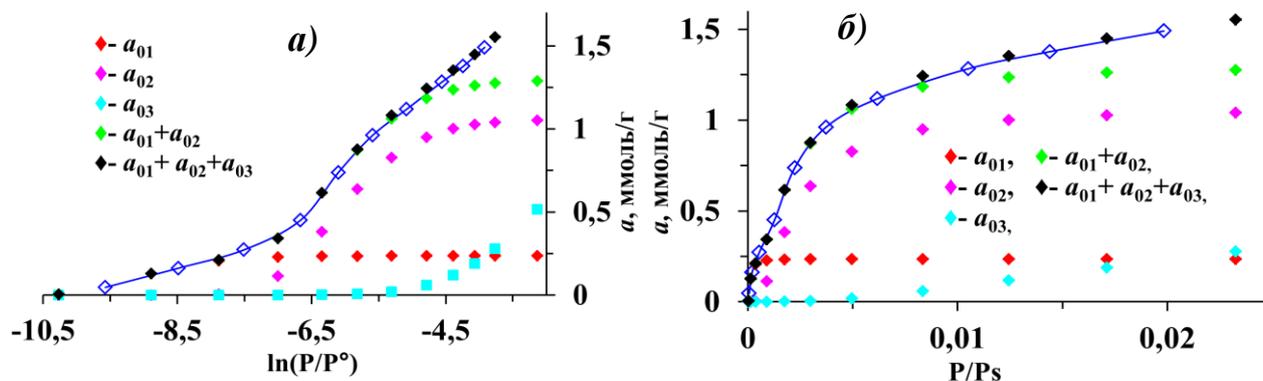


Рис. 13. Изотерма адсорбции этана на цеолите СаА (М-22) (\diamond -экспериментальные данные, $\blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge$ -расчётные значения по уравнению ТОЗМ).

Изотерма адсорбции C_2H_6 на цеолите СаА (М-22) описывается с использованием трёхчленного уравнения ТОЗМ:

$$a=0,235\exp[-(A/23,25)^{13}]+1,056\exp[-(A/15,94)^8]+1,2\exp[-(A/8,34)^3] \quad (7)$$

Значения ТОЗМ соответствуют экспериментальным данным. Все три члена уравнения подтверждают формирование комплекса $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ на катионах Na^+ .

На рисунках 14а и 14б представлены изменения энтальпии (а) и энтропии (б) адсорбции C_2H_6 на цеолите СаА (М-22). В начальной области дифференциальная энтальпия уменьшается с ~ 67 кДж/моль до 41 кДж/моль, формируя плато при адсорбции 0,76 ммоль/г, что соответствует комплексу $1\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$. При адсорбции 1,5 ммоль/г энтальпия снижается до 23 кДж/моль, что связано с образованием димерного комплекса $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$, завершающего сорбционный процесс.

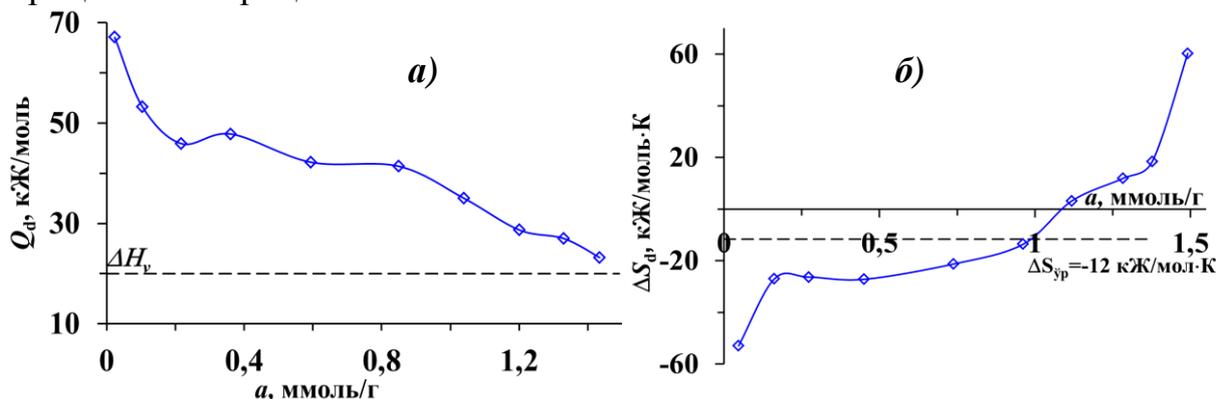


Рис. 14. Дифференциальная энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции этана на цеолите СаА (М-22).

Изменение энтропии подтверждает ионно-молекулярные механизмы, выявленные на основе изотермы и дифференциальной энтальпии, и изменяется пропорционально количеству Na^+ в составе цеолита (рис. 14б). В частности, энтропия остаётся практически неизменной до адсорбции 0,76

ммоль/г, что соответствует образованию мономерного комплекса, и изменяется на уровне 1,5 ммоль/г, что связано с формированием димерного комплекса.

Среднее изменение энтропии составляет -12 Дж/моль·К, что указывает на отсутствие значительных ограничений подвижности молекул этана.

Адсорбция этана на цеолите СаА (М-34). На рисунках 15а и 15б представлены изотермы адсорбции этана на цеолите СаА (М-34). При низких степенях насыщения при $P/P_s=7,85 \cdot 10^{-5}$ адсорбция составляет 0,024 ммоль/г ($P=2,6$ мм.рт.ст.), что указывает на слабую связь молекул этана в матрице цеолита. Изотерма достигает значения 1,81 ммоль/г при $P/P_s=0,018$ ($P=526$ мм.рт.ст.). Полная адсорбция распределяется следующим образом: 1,3 % достигается при давлении до 2,4 мм.рт.ст., 14 % - до 22 мм.рт.ст., 50 % - до 145 мм.рт.ст., 76 % - до 361 мм.рт.ст., и 86 % - до 448 мм.рт.ст. На основании рисунков 15а и 15б видно, что насыщение сорбционного объёма сопровождается резким увеличением P/P_s , что указывает на крайне слабую энергию формирования комплексов этан/цеолит. На основании рисунка 15б, начиная с адсорбции 0,96 ммоль/г, P/P_s начинает изменяться линейно. Это количество соответствует содержанию Na^+ в цеолите (0,96 ммоль/г), что указывает на формирование комплекса $1C_2H_6:Na^+$ ($k=50$ %). Последующие молекулы этана при адсорбции $\sim 1,8$ ммоль/г формируют комплекс $2C_2H_6:Na^+$ ($k=100$ %), завершая процесс сорбции этана на цеолите СаА (М-34).

Полная адсорбция распределяется следующим образом: 13 % достигается при давлении до 2,6 мм.рт.ст., 43 % - до 4 мм.рт.ст., 56 % - до 10 мм.рт.ст., 82 % - до 78 мм.рт.ст., 83 % - до 100 мм.рт.ст., 87 % - до 172 мм.рт.ст., и 93 % - до 317 мм.рт.ст. На основании рисунка 15а при адсорбции 1,88 ммоль/г и $P/P_s=4,5 \cdot 10^{-5}$ ($P=4$ мм.рт.ст.) формируется комплекс $2C_2H_6:Na^+$, количество которого пропорционально содержанию Na^+ (0,96 ммоль/г, $k=100$ %), что завершает процесс сорбции этана на цеолите СаА (М-22).

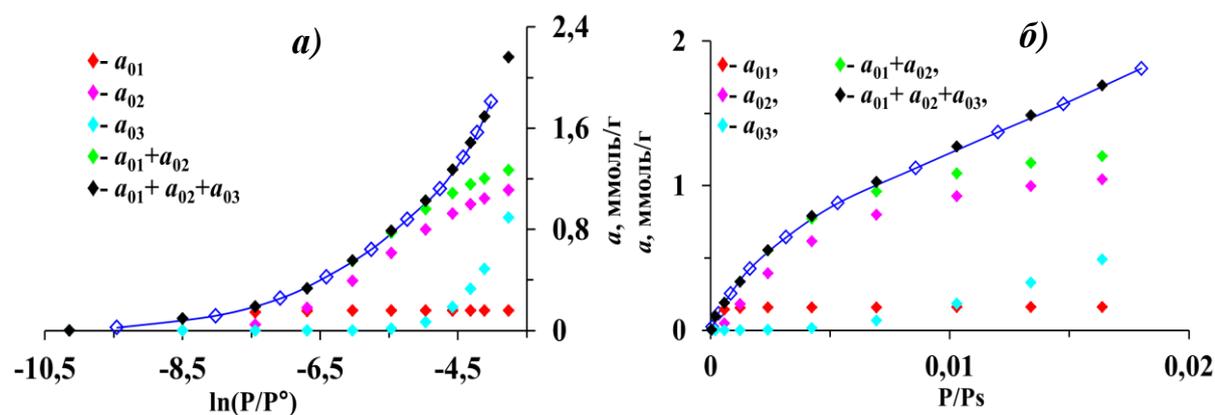


Рис. 15. Изотерма адсорбции этана на цеолите СаА (М-34) (◇-экспериментальные данные, ◆, ◆, ◆, ◆, ◆-расчётные значения по уравнению ТОЗМ).

Изотерма адсорбции C_2H_6 на цеолите СаА (М-34) описывается с использованием трёхчленного уравнения ТОЗМ:

$$a=0,159\exp[-(A/22,58)^{12}]+1,236\exp[-(A/14,78)^5]+6,374\exp[-(A/7,56)^3] \quad (8)$$

Значения, рассчитанные по уравнению ТОЗМ, соответствуют экспериментальным данным. Все три члена уравнения описывают формирование комплекса $2C_2H_6:Na^+$ на катионах Na^+ .

На рисунках 16а и 16б представлены изменения энтальпии (а) и энтропии (б) при адсорбции этана на цеолите СаА (М-22). В начальной области энтальпия снижается с ~ 67 кДж/моль до 46 кДж/моль, формируя ступень при адсорбции ~ 1 ммоль/г, что соответствует комплексу $1C_2H_6:Na^+$. При адсорбции 1,81 ммоль/г энтальпия снижается до 22 кДж/моль, отражая формирование комплекса $2C_2H_6:Na^+$, завершившего сорбционный процесс. Изменение энтропии полностью подтверждает формируемые механизмы. В частности, среднее значение энтропии составляет -45 Дж/моль·К, а линейное изменение до 63 Дж/моль·К при ~ 1 ммоль/г соответствует формированию мономерного комплекса, а при 1,88 ммоль/г - димерного комплекса. Изменение энтропии зависит исключительно от количества катионов Na^+ , подтверждая образование комплексов $2C_2H_6:Na^+$. Среднее изменение энтропии составляет -24 Дж/моль·К, что указывает на частичное ограничение подвижности молекул этана.

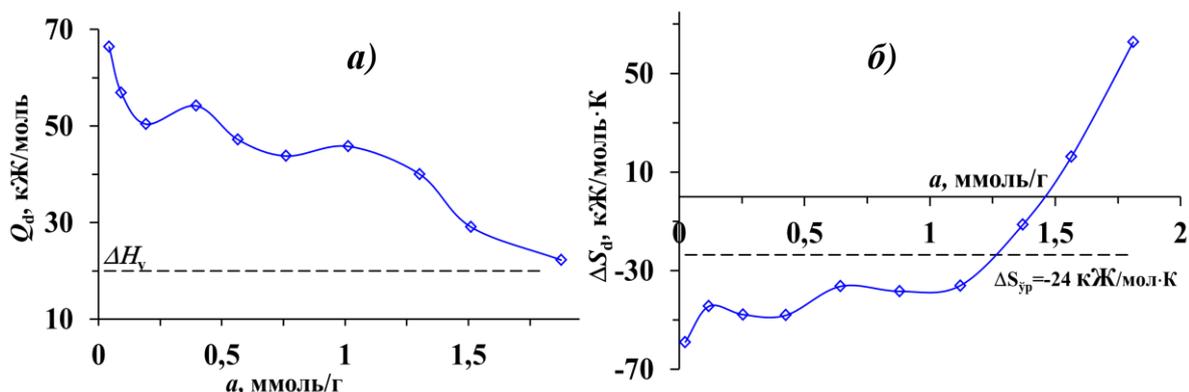


Рис. 16. Дифференциальная энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции этана на цеолите СаА (М-34).

Адсорбция CH_3SH на цеолите СаА (М-22). На рисунках 17а и 17б представлены изотермы адсорбции CH_3SH на цеолите СаА (М-22). При низких степенях насыщения при $P/P_s = 1,52 \cdot 10^{-3}$ адсорбция составляет 0,022 ммоль/г ($P=2,1$ мм.рт.ст.), что указывает на слабую связь молекул CH_3SH в матрице цеолита. Изотерма достигает значения 3,12 ммоль/г при $P/P_s = 0,4$ ($P=630$ мм.рт.ст.). Полная адсорбция распределяется следующим образом: 0,7 % достигается при давлении до 2,1 мм.рт.ст., 21 % - до 20 мм.рт.ст., 49 % - до 75 мм.рт.ст., 70 % - до 298 мм.рт.ст., и 90 % - до 510 мм.рт.ст. Резкий рост P/P_s по мере насыщения сорбционного объема указывает на крайне слабую энергию формирования комплексов адсорбат/цеолит. На основании рисунка 16б, начиная с адсорбции $\sim 0,8$ ммоль/г, P/P_s начинает резко увеличиваться. При адсорбции 0,76 ммоль/г формируется комплекс $1CH_3SH:Na^+$ ($k=24$ %). Последующие молекулы CH_3SH при $\sim 2,65$ ммоль/г образуют комплекс $1CH_3SH:Ca^{2+}$ ($k=85$ %), а в целом формируется комплекс $3,5CH_3SH:Me$. На этом завершается процесс сорбции CH_3SH на цеолите СаА (М-22).

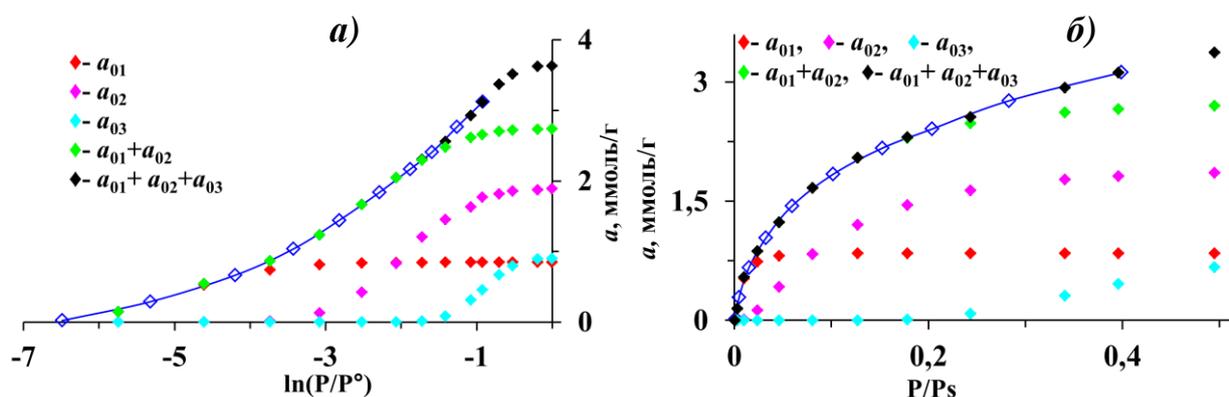


Рис. 17. Изотерма адсорбции CH_3SH на цеолите СаА (М-22) (\diamond -экспериментальные данные, $\blacklozenge, \color{red}\blacklozenge, \color{magenta}\blacklozenge, \color{cyan}\blacklozenge, \color{green}\blacklozenge, \color{black}\blacklozenge$ -расчётные значения по уравнению ТОЗМ).

Изотерма адсорбции молекул CH_3SH на цеолите СаА (М-22) описывается с использованием трёхчленного уравнения ТОЗМ:

$$a = 0,846 \exp[-(A/13,16)^6] + 1,89 \exp[-(A/6,77)^3] + 0,9 \exp[-(A/2,66)^3] \quad (9)$$

Значения, рассчитанные по уравнению ТОЗМ, полностью соответствуют экспериментальным данным. 1-член уравнения описывает формирование комплекса $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ на активных центрах катионов Na^+ цеолита, 2-член комплекса $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$, а 3-член взаимодействие адсорбат/адсорбат, формирующее комплекс $1\text{CH}_3\text{SH}:1\text{CH}_3\text{SH}$. Логарифмический график изотермы (рисунок 17б) демонстрирует образование мономерных комплексов с катионами Na^+ и Ca^{2+} .

На рисунках 18а и 18б представлены изменения энтальпии (а) и энтропии (б) при адсорбции CH_3SH на цеолите СаА (М-22). В начальной области энтальпия составляет ~ 91 кДж/моль, уменьшаясь до 67 кДж/моль при адсорбции 0,56 ммоль/г. При 0,76 ммоль/г наблюдается рост до 77 кДж/моль, формируется ступень, соответствующая комплексу $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$. С последующей волнообразной динамикой энтальпия снижается до 22 кДж/моль при адсорбции 2,65 ммоль/г, отражая формирование комплекса $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$. При адсорбции 3,12 ммоль/г энтальпия снижается до уровня тепла конденсации CH_3SH , завершая процесс адсорбции на цеолите СаА (М-22).

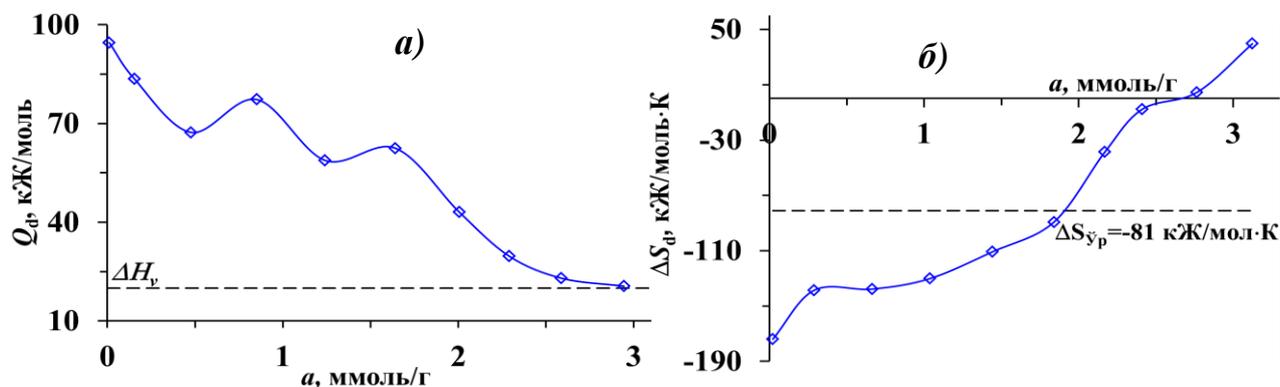


Рис. 18. Дифференциальная энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции CH_3SH на цеолите СаА (М-22).

На рисунке 18б показана зависимость молярной дифференциальной энтропии (ΔS_a) адсорбции молекул CH_3SH на цеолите СаА (М-22) от степени

насыщения. Изменение энтропии адсорбции CH_3SH можно разделить на три области. Адсорбция CH_3SH на цеолите СаА (М-22) характеризуется тремя областями изменения энтропии. Две из них находятся ниже энтропии жидкого CH_3SH , соответствующие адсорбции 0,76 ммоль/г и ~1,9 ммоль/г, и третья область - выше энтропии жидкого CH_3SH . Энтропия увеличивается с -174 Дж/моль·К до -138 Дж/моль·К при адсорбции 0,76 ммоль/г, что соответствует формированию мономерного комплекса $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$. Далее, при адсорбции 2,65 ммоль/г, энтропия достигает значения, равного энтропии жидкого CH_3SH , что связано с формированием комплекса $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$. При адсорбции 3,12 ммоль/г энтропия увеличивается до 40 Дж/моль·К, завершая процесс сорбции. Среднее изменение энтропии составляет -81 Дж/моль·К, что указывает на относительно ограниченную подвижность молекул CH_3SH . В целом, изменение энтропии подтверждает формирование ионно-молекулярных механизмов $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ и $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ в взаимодействии CH_3SH с катионами Na^+ и Ca^{2+} цеолита.

Адсорбция CH_3SH на цеолите СаА (М-34). На рисунках 19а и 19б представлены изотермы адсорбции CH_3SH на цеолите СаА (М-34). В начальной области при относительном давлении $P/P_s=0,00125$ ($P=5,66$ мм.рт.ст.) количество адсорбции составляет 0,05 ммоль/г, что указывает на слабую локализацию молекул CH_3SH в цеолите. Изотерма достигает значения 3,3 ммоль/г при $P/P_s=0,418$ ($P=603$ мм.рт.ст.). Полная адсорбция распределяется следующим образом: 6,7 % достигается при давлении до 10 мм.рт.ст., 15 % - до 15 мм.рт.ст., 29 % - до 40 мм.рт.ст., 52 % - до 200 мм.рт.ст., 64 % - до 370 мм.рт.ст., и 90 % - до 526 мм.рт.ст. Резкое увеличение P/P_s при насыщении сорбционного объёма указывает на достаточно слабую энергию формирования комплексов адсорбат/цеолит. На основании рисунка 19б, начиная с адсорбции ~1 ммоль/г, P/P_s начинает резко увеличиваться. При адсорбции 0,96 ммоль/г формируется комплекс $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ ($k=30$ %). Последующие молекулы CH_3SH при адсорбции ~2,9 ммоль/г образуют комплекс $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ ($k=87$ %). В целом формируется комплекс $3,4\text{CH}_3\text{SH}:\text{Me}$, завершающий процесс адсорбции CH_3SH на цеолите СаА (М-34).

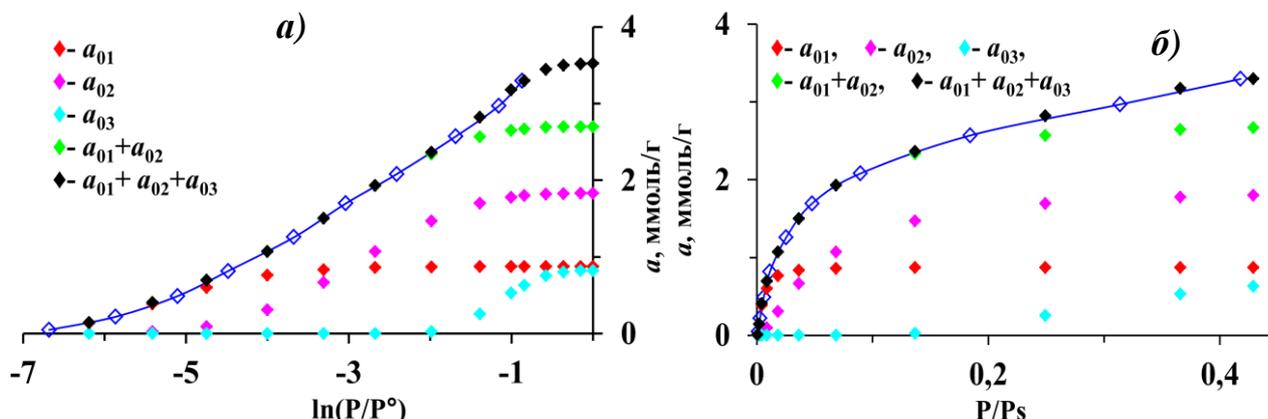


Рис. 19. Изотерма адсорбции CH_3SH на цеолите СаА (М-34) (\diamond -экспериментальные данные, $\blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge, \blacklozenge$ -расчётные значения по уравнению ТОЗМ).

Изотерма адсорбции CH_3SH на цеолите СаА (М-34) описывается с использованием трёхчленного уравнения ТОЗМ:

$$a=0,87\exp[-(A/14,1)^6]+1,83\exp[-(A/8,3)^3]+0,82\exp[-(A/3,32)^3] \quad (10)$$

Значения, рассчитанные по уравнению ТОЗМ, полностью соответствуют экспериментальным данным. 1-член уравнения описывает формирование комплекса $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ на активных центрах с катионами Na^+ цеолита, 2-член комплекса $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ на центрах с катионами Ca^{2+} , а третий отражает взаимодействие адсорбат/адсорбат. Логарифмический график изотермы (рисунок 19б) демонстрирует образование мономерных комплексов с катионами Na^+ и Ca^{2+} .

На рисунках 20а и 20б представлены изменения дифференциальной энтальпии (а) и молярной энтропии (б) при адсорбции молекул CH_3SH на цеолите СаА (М-22). В начальной области дифференциальная энтальпия адсорбции составляет ~ 95 кДж/моль. С увеличением количества адсорбции дифференциальная энтальпия линейно снижается до 78 кДж/моль при 0,4 ммоль/г. По мере насыщения сорбционного объёма энтальпия частично возрастает, а затем снижается до 74 кДж/моль при 0,96 ммоль/г, формируя ступень, соответствующую мономерному комплексу $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$. При адсорбции 2,9 ммоль/г энтальпия уменьшается до 28 кДж/моль, что указывает на формирование мономерного ионно-молекулярного комплекса $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$. Завершается процесс адсорбции при 3,3 ммоль/г с падением энтальпии до 24 кДж/моль. Изменение энтропии (ΔS_a) при адсорбции молекул CH_3SH на цеолите СаА (М-34) можно разделить на три области в зависимости от степени насыщения сорбционного объёма, как показано на рисунке 20б.

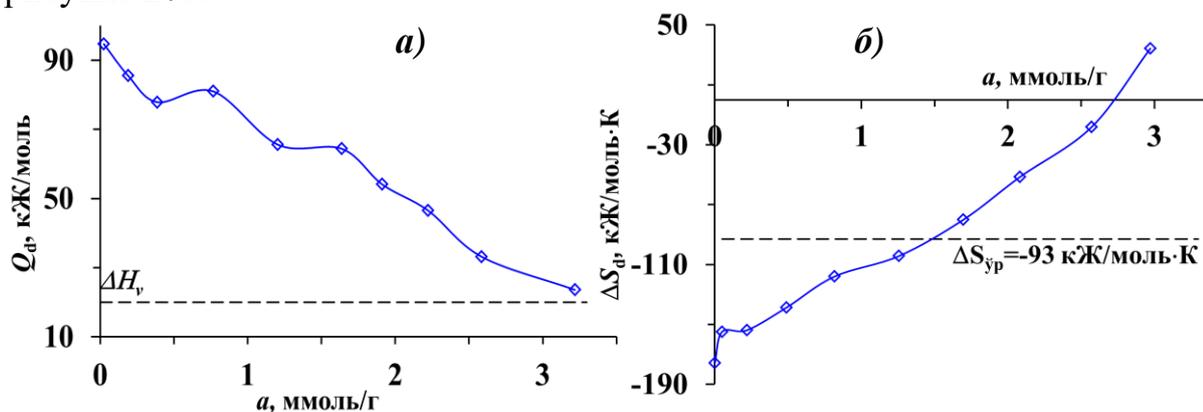


Рис. 20. Дифференциальная энтальпия (а) и изменение энтропии (б) адсорбции CH_3SH на цеолите СаА (М-34).

Линейное изменение адсорбции молекул CH_3SH с энтропией ниже энтропии жидкого CH_3SH охватывает два участка: один при адсорбции 0,96 ммоль/г, другой при $\sim 1,9$ ммоль/г, а третий участок находится выше энтропии жидкого CH_3SH . При низкой степени насыщения энтропия возрастает с -176 Дж/моль·К до -155 Дж/моль·К при адсорбции 0,055 ммоль/г, остаётся неизменной до 0,22 ммоль/г, затем линейно увеличивается до -110 Дж/моль·К при 0,96 ммоль/г, соответствуя формированию комплекса $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$. В области второго линейного изменения энтропия возрастает до

25 Дж/моль·К при адсорбции 2,9 ммоль/г, указывая на образование мономерного ионно-молекулярного комплекса $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$. При адсорбции 3,3 ммоль/г энтропия увеличивается до 34 Дж/моль·К, завершая процесс сорбции. Среднее изменение энтропии составляет -93 Дж/моль·К, что указывает на относительно ограниченную подвижность молекул CH_3SH . Изменение энтропии подтверждает формирование молекулами CH_3SH на цеолите мономерных ионно-молекулярных комплексов $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ и $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$, а также общего механизма $2\text{CH}_3\text{SH}:\text{Me}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, заключаются в следующем:

1. Получены изотермы адсорбции молекул аммиака, сероводорода, карбонилсульфида, этана и метилмеркаптана на цеолитах типа 5А с катионами Ca^{2+} и Na^+ , определены время теплового равновесия и основные термодинамические характеристики (ΔH , ΔG и ΔS);

2. Изотермы адсорбции описаны с использованием уравнений трёхчленного математического аппарата общей теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), и доказаны механизмы сорбции;

3. На цеолите СаА (М-22) в первой координационной сфере молекулы NH_3 формируют ионно-молекулярные комплексы тетрамера $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ и димера $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ с катионами Ca^{2+} . Далее, с участием первоначально адсорбированных двух молекул NH_3 на катионах Ca^{2+} , молекулы NH_3 в третьей координационной сфере образуют комплекс адсорбент-адсорбат-адсорбат $\text{Ca}^{2+}:2\text{NH}_3:2\text{NH}_3$, что в итоге приводит к формированию полного комплекса $8\text{NH}_3:\text{CaA}$ (М-22);

4. Доказано, что на цеолите СаА (М-34) в первой координационной сфере молекулы NH_3 формируют ионно-молекулярные комплексы тетрамера $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ и димера $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ с катионами Ca^{2+} , при этом в третьей координационной сфере адсорбция молекул NH_3 не происходит, что в общей сложности приводит к формированию комплекса $6\text{NH}_3:\text{CaA}$ (М-34);

5. Установлено, что на цеолите СаА (М-22) молекулы H_2S формируют ионно-молекулярные комплексы тримера $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ с катионами натрия и мономера $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ с катионами кальция, что в общей сложности приводит к образованию комплекса $4\text{H}_2\text{S}:\text{CaA}$ (М-22), а также ~0,78 ммоль/г молекул H_2S адсорбируются во второй координационной сфере цеолита;

6. Доказано, что на цеолите СаА (М-34) молекулы H_2S формируют ионно-молекулярные комплексы тетрамера $4\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ и мономера $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ с катионами Ca^{2+} , что в общей сложности приводит к образованию комплекса $5\text{H}_2\text{S}:\text{CaA}$ (М-34), а также ~0,8 ммоль/г молекул H_2S адсорбируются во второй координационной сфере цеолита;

7. Установлено, что на цеолитах СаА (М-22) и СаА (М-34) молекулы COS формируют ионно-молекулярные комплексы тримера $3\text{COS}:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ и мономера $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ с катионами Ca^{2+} , что в общей сложности приводит к образованию комплекса $4\text{COS}:\text{CaA}$;

8. Доказано, что на цеолитах СаА (М-22) и СаА (М-34) молекулы этана формируют ионно-молекулярные комплексы в виде димера $3\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ , при этом адсорбция на катионах Ca^{2+} не происходит;

9. Установлено, что на цеолитах СаА (М-22) и СаА (М-34) молекулы CH_3SH формируют мономерные ионно-молекулярные комплексы $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ с катионами Na^+ и $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ с катионами Ca^{2+} , а также мономерный адсорбат-адсорбат комплекс с первоначально адсорбированными молекулами CH_3SH на катионах Na^+ , что в общей сложности приводит к образованию комплекса $3\text{CH}_3\text{SH}:\text{CaA}$ (М-22, М-34).

10. Доказано, что средняя энтропия адсорбции NH_3 на цеолитах СаА (М-22) и СаА (М-34) составляет -71 Дж/моль·К, H_2S соответственно -23 Дж/моль·К и -20 Дж/моль·К, COS -34 Дж/моль·К и -45 Дж/моль·К, C_2H_6 -23 Дж/моль·К и -20 Дж/моль·К, CH_3SH -81 Дж/моль·К и -93 Дж/моль·К, что локализация адсорбатов в матрице цеолита в основном зависит от типа адсорбата.

11. Показано, что цеолиты СаА (М-22) и СаА (М-34) обладают относительно высокой сорбционной способностью по отношению к молекулам аммиака.

12. Результаты исследования послужат научной основой для выявления новых закономерностей в сорбционных процессах, включая определение объёма адсорбции адсорбатов различной физико-химической природы на данных цеолитах, а также для разработки микро-пористых адсорбентов из местного сырья с сорбционными свойствами, применяемых в процессах осушки природного газа и очистки от серосодержащих соединений.

**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**

KOKHKHAROV MIRZOKHID

**THERMODYNAMIC PROPERTIES AND MECHANISMS OF
ADSORPTION OF ORGANIC AND INORGANIC COPOUNDS IN
SYNTHETIC ZEOLITES OF TYPE 5A**

02.00.11–Colloidal and Membrane Chemistry

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

Namangan - 2024

The subject of the Doctor of Science (DSc) dissertation is registered in the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation under the number B2023.3.DSc/K171.

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.ziynet.uz).

Research consultant:	Rakhmatkariyeva Feruza Doctor of Chemical Sciences
Official Opponents:	Salikhanova Dilnoza doctor of technical sciences, professor Hamdamov Davron doctor of chemical sciences, professor Ochilov Golibjon doctor of chemical sciences, professor
Leading organization:	Fergana Polytechnic Institute

The defense of the dissertation will take place on «10» January , 2024 at 13⁰⁰ 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: nei_info@edu.uz.

The dissertation has been registered at the Information-resource Centre of the Namangan institute of engineering and technology (registration number № 343). (Address7, Kosonsoy Street 160115, Namangan, Tel.: (+99869) 228-76-75, fax: (+99869) 228-76-71).

Abstract of the dissertation sent out on 24th December 2024 year.
(Mailing report № 17 on 24th December 2024 year.)




I.T. Shamshidinov
Deputy Chairman of scientific council on awarding scientific degree, Doctor of chemistry science, prof.


D.Sh. Sherkuziev
Scientific secretary of scientific council on award of scientific degree, Doctor of technical sciences, prof.


I.D. Eshmetov
Deputy Chairman of scientific seminar at scientific council on awarding of scientific degree, Doctor of chemical sciences, prof.

INTRODUCTION (abstract DSc dissertation)

The aim of the research work is to determine the adsorption isotherms, differential enthalpy, entropy changes, thermal equilibrium time, and the adsorption mechanism of molecules with diverse physicochemical properties on 5A-grade zeolites.

The object of the research work are zeolites CaA (M-22) and CaA (M-34) with unit cells $\text{Ca}_{2,975}\text{Na}_{1,194}(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}$ and $\text{Ca}_9\text{Na}_3(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}$, respectively, as well as the adsorbates NH_3 , H_2S , COS , C_2H_6 , CH_3SH .

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

It has been determined that the adsorption isotherms of NH_3 , H_2S , COS , C_2H_6 , and CH_3SH molecules, the thermal equilibrium time, and the main thermodynamic characteristics (ΔH , ΔG , and ΔS) on 5A-type zeolites with Ca^{2+} and Na^+ cations were established. The adsorption isotherms were processed within the framework of the General Theory of Volume Filling of Micropores (GTVFM), and their patterns and mechanisms were substantiated using the equations of the three-term mathematical apparatus of GTVFM;

It has been determined that NH_3 molecules on the CaA (M-22) zeolite form ion-molecular complexes of tetramer $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$ with Na^+ cations and dimer $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ with Ca^{2+} cations, as well as $\text{Ca}^{2+}:2\text{NH}_3:2\text{NH}_3$ complexes with subsequent NH_3 molecules adsorbed on both the adsorbent and adsorbate, resulting in the overall complex $8\text{NH}_3:\text{CaA}$ (M-22);

It has been proven that NH_3 molecules on the CaA (M-34) zeolite form ion-molecular complexes of tetramer $4\text{NH}_3:\text{Na}^+$ with Na^+ cations and dimer $2\text{NH}_3:\text{Ca}^{2+}$ with Ca^{2+} cations, with no adsorbate-adsorbate interactions occurring. As a result, the $6\text{NH}_3:\text{CaA}$ (M-34) complex is formed;

It has been determined that H_2S molecules on the CaA (M-22) zeolite form ion-molecular complexes of trimer $3\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ with Na^+ cations and monomer $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ with Ca^{2+} cations, forming the overall complex $4\text{H}_2\text{S}:\text{CaA}$ (M-22). Additionally, it has been established that approximately 0.78 mmol/g of H_2S molecules are adsorbed in the cation-free region of the zeolite;

It has been proven that H_2S molecules on the CaA (M-34) zeolite form ion-molecular complexes of tetramer $4\text{H}_2\text{S}:\text{Na}^+$ with Na^+ cations and monomer $1\text{H}_2\text{S}:\text{Ca}^{2+}$ with Ca^{2+} cations, resulting in the overall complex $5\text{H}_2\text{S}:\text{CaA}$ (M-34). Additionally, it has been established that 0.8 mmol/g of H_2S molecules are adsorbed in the cation-free region of the zeolite;

It has been established that COS molecules on CaA (M-22) and CaA (M-34) zeolites form ion-molecular complexes in the form of a trimer $3\text{COS}:\text{Na}^+$ with Na^+ cations and a monomer $1\text{COS}:\text{Ca}^{2+}$ with Ca^{2+} cations, collectively resulting in the formation of the complex $4\text{COS}:\text{CaA}$;

It has been proven that ethane molecules on CaA (M-22) and CaA (M-34) zeolites form ion-molecular complexes in the form of a dimer $2\text{C}_2\text{H}_6:\text{Na}^+$ involving Na^+ cations, while no adsorption occurs on Ca^{2+} cations under the experimental pressure conditions;

It has been established that CH_3SH molecules on CaA (M-22) and CaA (M-34) zeolites form monomeric ion-molecular complexes $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Na}^+$ with Na^+ cations and $1\text{CH}_3\text{SH}:\text{Ca}^{2+}$ with Ca^{2+} cations, as well as a monomeric adsorbate-adsorbate complex involving initial CH_3SH molecules adsorbed on Na^+ cations of the zeolite, resulting in the overall formation of the $3\text{CH}_3\text{SH}:\text{CaA}$ (M-22, M-34) complex.

Implementation of research results. Based on the scientific results obtained using a high-vacuum adsorption-calorimetric device to determine the main thermodynamic parameters of adsorption (ΔH , ΔG and ΔS):

Zeolite analogs of the CaA type were practically implemented for gas dehydration at JSC "O'ZLITINEFTGAZ" (reference No. 05-18-8/623 from JSC "Uzbekneftgaz," dated August 7, 2023). As a result, the water content in the gas composition was reduced from 2.9 mg/l to 1.2 mg/l.

Zeolite analogs of the CaA type were practically implemented for the purification of gas from H_2S , COS, and CH_3SH at JSC "O'ZLITINEFTGAZ" (reference No. 05-18-8/623 from JSC "Uzbekneftgaz," dated August 7, 2023). As a result, the H_2S content in the gas was reduced from 2.9 mg/l to 0.0031 mg/l, the COS content from 0.487 mg/l to 0.0031 mg/l, and the methyl mercaptan content from 0.8954 mg/l to 0.00021 mg/l.

A method for purifying gas from sulfur-containing compounds using CaA-type zeolite analogs was applied at "UZLITINEFTGAZ" JSC (reference No. 05-18-8/623 dated August 7, 2023, from "Uzbekneftegaz" JSC). This method reduced the ammonia concentration from 3.2 mg/l to 1.5 mg/l and the ethane content from 1.5 mg/l to 0.51 mg/l.

A method for purifying petroleum products of additional compounds such as H_2S and COS, CH_3SH and $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ using CaA-type zeolite analogs was introduced at "Fergana Oil Refinery" LLC (reference No. 01-02/2001 dated September 4, 2023, from "Fergana Oil Refinery" LLC). The H_2S content in petroleum was reduced by 98%. The concentrations of CH_3SH and $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ were reduced by up to 93%.

The structure and scope of the thesis. The dissertation consists of an introduction, six chapters, a conclusion, a list of references, and appendices. The total volume of the dissertation is 215 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Коххаров М.Х., Эргашев О.К., Т. Д. Абдулхаев, Абдурахмонов Э.Б., СаА типидаги цеолитлари, уларда ион-молекуляр комплексларнинг ҳосил бўлиш қонуниятлари //Монография. «Globe Edit» Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group 17 Meldrun Street, Beau Bassin 71504, Mauritius Printed At see last page ISBN: 978-620-0-62223-5, 2021, С.1-148.

2. Коххаров М.Х., СаА (М-34) сеолитда аммиак adsorbsiyasining molyar differensial entropiyasi //Қо‘қон DPI. Илмий хабарлар 2024, 3-сон, В.27-34 (ОАК Rayosatining 2021 yil 31 martdagi 295/6-son qarori, 02.00.00)

3. Коххаров М.Х., СаА (М-34) Solitida аммиак adsorbsiyasining diffrenzial entalpiyasi va adsorbsiya mexanizmi //O‘zbekiston respublikasi oliy ta’lim, fan va Innovatsiyalar vazirligi TKTI “Central asian food Engineering and technology” elektron ilmiy jurnali, 2024, Vol.2, issue 8, В.7-12. (02.00.00.)

4. Kokhkharov M., Enthalpy and entropy change of methanethiol adsorption in zeolite CaA (M-22) //Mental Enlightenment Scientific-Methodological Journal, 2024, vol.5, issue 10, pp.171-178. (ОАК rayosatining 283/7.1-sonli qarori 02.00.00)

5. Rakhmatkariyeva F.G., Коххаров М.Х., Bakhronov Kh.N. Isotherm Of Ammonia Adsorption In Zeolite CaA (M-22) //Scientific and Technical Journal Namangan Institute of Engineering and Technology Volume 8, Issue 4, 2023 y. pp.103-109. (05.00.00., № 33).

6. Rakhmatkariyeva F., Kokhkharov M., Bakhronov Kh., Differential heat and mechanism of ammonia adsorption on zeolite CaA (M-22) //International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 10, Issue 11, 2023, pp.21258-21261. (05.00.00 №8).

7. Рахматкариева Ф.Г., Коххаров М.Х., Эргашев О.К., Бахронов Х.Н., Абсалямова И.И., Дифференциальная энтропия и изотерма адсорбции аммиака на цеолите СаА (М-22), Узбекский химический журнал, 2024, №1. - С.3-9. (02.00.00. №6)

8. Reymov A., Rakhmatkariyeva F., Коххаров М., Bakhronov Kh., Isotherm of ammonia adsorption in zeolite CaA (M-34) //Science and Education in Karakalpakstan, 2024, №3/2, ISSN 2181-9203, pp.257-262. (02.00.00., № 17)

9. Коххаров М.Х., Рахматкариева Ф. Г., Бахронов Х.Н., Axmadov M.A. СаА (М-34) сеолитда аммиак adsorbsiyasining mikrog‘ovaklarni hajmiy to‘ldirish nazariyasida mexanizmi //Namangan Davlat Universiteti Ilmiy Axborotnomasi, 2024 y.,9 son, В.98-102. (02.00.00.)

10. Rakhmatkariyeva F., Kokhkharov M., Bakhronov Kh., Kholmedov Kh., GanievA., Mamadaliev U. Differential enthalpy and entropy of hydrogen sulfide adsorption on zeolite CaA (M-22) //Universum: химия и биология: электрон. научн. журн., 2024 год, 11(125), -С.21-27 (02.00.00.).

11. Kokhkharov M., Rakhmatkariyeva F., Mamadaliev U., Kholmedov Kh., Bakhronov Kh., Ganiev A. Hydrogen sulfide adsorption isotherms in zeolite CaA (M-34) //Universum: химия и биология: электрон научн журн., 2024 год, 11(125). -С.15-20. (02.00.00.)

II бўлим (Ичасть; part II)

12. Kokhkharov M., Differential enthalpy and entropy changes of hydrogen sulfide adsorption in zeolite CaA (M-34) //Science and innovation international scientific journal, 2024, vol.3, issue 10, pp.184-190. (OAK ning 13.06.2022 yildagi №01-07/1368 sonli qarori, 02.00.00.)

13. Rakhmatkariyeva F., Kokhkharov M., Bakhronov Kh., Kholmedov Kh., Ganiev A., Mamadaliyev U. Mechanism of ammonia adsorption on zeolite CaA (M-34) in the theory of volume filling of micropores //Science and innovation international scientific journal, 2024, vol.3, issue 10, pp.99-106. (OAK ning 13.06.2022 yildagi №01-07/1368 sonli qarori, 02.00.00.)

14. Rakhmatkariyeva F.G., Koxxarov M., Sobirzhonova S. Analysis of ammonia adsorption isotherm on zeolite CaA (M-22) in the theory of volume saturation of micropores //In the theory of volume saturation of micropores International Conference on Advance Research in Humanities, Applied Sciences and Education Hosted from New York, USA, 28th 2023, pp.160-163.

15. Коxxаров М., Собиржонова С., Асфандiyorов М. Isotherm of ammonia adsorption in zeolite CaA (M-22) //E- Global Congress Hosted online from Dubai, U.A.E., E-Conference, 30th December 2023, ISSN (E): 2836-3612, pp.67-72.

16. Мелеховец Н.А., Абсалямова И.И. Энтропия адсорбции аммиака в цеолите, CaA //Namangan muhandislik-texnologiya instituti “Fizikaviy va kolloid kimyo fanlarining fundamental va amaliy muammolari hamda ularning innovatsion yechimlari” Xalqaro ilmiy-amaliy anjuman 2024-yil, 9-10 fevral, b.51-53.

17. Евгеньевна М.С., Коxxаров М.Х., Абсалямова И.И. Изотерма адсорбции аммиака в цеолите CaA (M-22) //Namangan muhandislik-texnologiya instituti “Fizikaviy va kolloid kimyo fanlarining fundamental va amaliy muammolari hamda ularning innovatsion yechimlari” Xalqaro ilmiy-amaliy anjuman 2024-yil, 9-10 fevral, b.54-56.

18. Коxxаров М.Х., Асфандiyorов М., Ахмадов М. Дифференциальная теплота адсорбции аммиака на цеолите LTA //Tibbiyot sohasida tibbiy kimyo, biokimyo va biofizikada istiqbolli tadqiqotlar xalqaro ilmiy-amaliy anjuman materiallari, Abu Ali ibn Sino nomidagi Buxoro Davlat tibbiyot instituti, 2024-yil, b.98-100.

19. Коxxаров М.Х., Асфандiyorов М., Ахмадов М. CaA (M-22) цеолитида водород сульфид адсорбциясининг изотермаси ва сорбцион механизми //Tibbiyot sohasida tibbiy kimyo, biokimyo va biofizikada istiqbolli tadqiqotlar xalqaro ilmiy-amaliy anjuman materiallari, Abu Ali ibn Sino nomidagi Buxoro Davlat tibbiyot instituti, 2024-yil, b.100-103.

20. Коxxаров М.Х., Султонов А.У., Собиржонова С.Т. CaA (M-34) цеолитида аммиак адсорбциясининг изотермаси //Сборник трудов III международной научно-технической конференции «Инновационные

технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов», Ташкент, Узбекистан, 21-22 мая 2024 года, С. 261-262.

21. Коххаров М.Х., Султонов А.У., Собиржонова С.Т. СаА (М-22) цеолитида аммиак адсорбция иссиқлик мувозанат вақти //Сборник трудов III международной научно-технической конференции «Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов», Ташкент, Узбекистан, 21-22 мая 2024 года, С.263-264.

22. Kokhkharov M., Rakhmatkarieva F., Bakhronov Kh., Rakhmatullaeva M, Absalyamova I., Karimov Y. Differential entropy and thermokinetics of ammonia molecule adsorption on CaA zeolite (M-22) //E3S Web of Conferences 563, 01024, ICESTE 2024, (Scopus Preview).

23. Kokhkharov M., Rakhmatkarieva F., Bakhronov Kh., Akhmedova N., Rakhmatullaeva M., Karimov Y. Adsorption isotherm, differential heat, and sorption mechanism of ammonia on CaA zeolite //E3S Web of Conferences 587, 01017 Green Energy 2024, (Scopus Preview).

24. Коххаров М. Differential enthalpy of ammonia adsorption on zeolite САА (М-34) //France international scientific-online conference: “Scientific approach to the modern education system”, Part 28 5th September collections of scientific works paris 2024, pp.22-24.

25.. Коххаров М. Entropy of ammonia adsorption in zeolite CaA (M-34) //Intellectual education technological solutions and innovative digital tools International scientific-online conference, Part 29 July 3rd Collections of scientific works Amsterdam 2024, pp.91-95.

26. Asfandiyorov M., Axmadov M. Isotherm and sorption mechanism of ammonia adsorption on САА zeolite (M-34) //Finland, Helsinki international scientific online conference Sustainability of education socio-economic science theory International scientific-online conference Part 21 September 7th Collections of scientific works helsinki 2024, pp.40-43.

27. Коххаров М., Asfandiyorov M., Axmadov M. Isotherm of ammonia adsorption on САА (M-34) zeolite //Models and methods for increasing the efficiency of innovative Research: a collection scientific works of the International scientific conference 11 SEPTEMBER 2024 - Berlin: Part . pp.56-60.

28. Коххаров М., Asfandiyorov M., Axmadov M. СаА (М-34) сеолитида аммиак адсорбциясининг микроговакларни ҳажми то‘ldirish назариясида механизми //Материалы I-Международной научно-технической конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика К.С.Ахмедова, 10-11 октября 2024, pp.365-368.

29. Коххаров М., Asfandiyorov M., Axmadov M. Са₉Na₃А сеолитида аммиак адсорбциясининг изотермаси ва унинг сорбция механизми //Материалы I-Международной научно-технической конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика К.С.Ахмедова, 10-11 октября 2024, pp.365-368.

Автореферат “НамМТИ Илмий-техника журнали” тахририятида
тахрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар
ўзаро мувофиқлаштирилди. (21.12.2024 й.)

Босишга рухсат этилди: «21» декабрь 2024 й.

Бичим 84x60 $\frac{1}{16}$, “Times New Roman”

Гарнитурда рақамли босма усулида босилди.

Шартли босма табағи: 3. Адади: 70. Буюртма № 48.

NamIET Poligraphy МЧЖ босмахонасида чоп этилган.

Босмахона манзили: 160115, Наманган шаҳри, Косонсой кўчаси, 7-уй.