

**NAMANGAN MUHANDISLIK-TEXNOLOGIYA INSTITUTI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**NAMANGAN MUHANDISLIK-TEXNOLOGIYA INSTITUTI  
UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI**

**DAVLATOVA ODINA ZOKIRJONOVNA**

**FOJAZIT TIPIDAGI MOLEKULAR ELAKLARDA AROMATIK  
UGLEVODORODLARNING ADSORBSIYASI ENERGETIKASI**

**02.00.11 – Kolloid va membrana kimyosi**

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD) DISSERTATSIYASI  
AVTOREFERATI**

**Namangan-2025**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**  
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)**

**Davlatova Odina Zokirjonovna**

Fojazit tipidagi molekulyar elaklarda aromatik uglevodorodlar adsorbsiyasi energetikasi ..... 3

**Давлатова Одина Зокиржоновна**

Энергетика адсорбции ароматических углеводородов в молекулярных ситах типа фожазит ..... 21

**Davlatova Odina**

Energetics of adsorption of aromatic hydrocarbons in molecular sieves of the faujasite type ..... 39

**E'lon qilingan ilmiy ishlar ro'yxati**

**Список опубликованных работ**

**List of published works .....42**

**NAMANGAN MUHANDISLIK-TEXNOLOGIYA INSTITUTI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**NAMANGAN MUHANDISLIK-TEXNOLOGIYA INSTITUTI  
UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI**

**DAVLATOVA ODINA ZOKIRJONOVNA**

**FOJAZIT TIPIDAGI MOLEKULAR ELAKLARDA AROMATIK  
UGLEVODORODLARNING ADSORBSIYASI ENERGETIKASI**

**02.00.11 – Kolloid va membrana kimyosi**

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD) DISSERTATSIYASI  
AVTOREFERATI**

**Namangan-2025**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.4.PhD/K856 raqam bilan ro‘yxatga olingan.**

Dissertatsiya Namangan muhandislik-texnologiya instituti, Umumiy va noorganik kimyo institutida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o‘zbek, rus va ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasi [www.ionx.uz](http://www.ionx.uz) va «ZiyoNet» axborot ta'lim tarmog'iga ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Raxmatkariyeva Firuza Gayratovna**  
Kimyo fanlari doktori, katta ilmiy xodim

**Rasmiy opponentlar:**

**Akbarov Xamdani Ikramovich**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Kuldashaeva Shaxnoza Abdulazizovna**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Yetakchi tashkilot:**

**Toshkent kimyo-texnologiya instituti**

Dissertatsiya himoyasi Namangan muhandislik-texnologiya instituti huzuridagi **DSc.03/29.08.2023.K/T.66.02** raqamli Ilmiy kengashning «18» yanvar 2025 yil 14<sup>00</sup> daqiqa majlisida bo‘lib o‘tadi. (Manzil: 160115, Namangan shahri, Kosonsoy ko‘chasi 7-uy. Tel.: (69) 225-10-07; faks: (69) 228-76-75, e-mail: [nei\\_info@edu.uz](mailto:nei_info@edu.uz)), Namangan muhandislik-texnologiya instituti, 3-bino, 1-qavat, ilmiy kengash xonasi.

Dissertatsiya bilan Namangan muhandislik-texnologiya instituti Axborot-resurs markazida tanishish mumkin. (346-raqami bilan ro‘yxatga olingan). (Manzil: 160115, Namangan shahri, Kosonsoy ko‘chasi 7. Tel.:(69) 225-10-07).

Dissertatsiya avtoreferati 2025 yil 4-yanvar kuni tarqatildi.  
(2025 yil «4» daqiqa № 2-raqamli reestr bayonnomasi).



**O.K. Ergashev**  
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash raisi, k.f.d., prof.

**D.Sh. Sherqoziev**  
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash kotibi, t.f.d., prof.

**I.D. Eshmetov**  
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar raisi o‘rinbosari, t.f.d., prof.

## **KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertasiya annotasiyasi)**

**Dissertasiya mavzusining dolzarbligi va talabgorligi.** Dunyoda neftni qayta ishlash mahsulotining benzinli fraksiyalarini degidrotolash, dearomatizatsiyalash va desulfinitatsiya qilishda sifatli katalitik sorbentlar va katalizatorlarni qo'llash muhim masalalardan biri hisoblanadi. Neft mahsulotlaridan aromatik uglevodorodlarni tozalashda yuqori sorbsion xususiyatga ega bo'lgan mikroqovakli katalitik xususiyatga ega bo'lgan sintetik Y rusumidagi seolitlaridan foydalanish tavsiya qilinadi. Xususan, hozirda eksplatacion muddati uzoq bo'lgan va desorbsiya qilib qayta ishlatish imkoniyati mavjud bo'lgan adsorbentlarga bo'lgan talab yildan yilga oshib bormoqda. Mahalliy xomashyolardan yuqori sorbsion hajmli uzoq muddat ishlatiladigan import o'rnini bosuvchi adsorbentlarni sintez qilish usullarini aniqlash, ularning sorbsion xususiyatlarini o'rganish va olingan natijalar asosida ilmiy va amaliy yangiliklarga erishish muhim ahamiyatga ega.

Bugungi kunda jahonda ham adsorbsion, ham katalitik xossalarni namoyon qiladigan sintetik yuqori sorbsion xususiyatga ega adsorbentlarni olish texnologiyasini ishlab chiqish va ularning sorbsion jarayon mexanizmlarini tavsiflash bo'yicha ilmiy tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Bu borada, hozirda mavjud sintetik mikroqovakli seolitlarni olish uchun xomashyoning kimyoviy tarkibini aniqlash; olingan mikroqovakli adsorbentlarni ishlash davriyligini; aromatik birikmalar bilan metall kationlari o'rtasida o'zaro  $\pi$ -komplekslarni shakllantirish; adsorbsiyalangan benzol va uning gomologi molekularining to'liq termodinamik va issiqlik kinetikasi qonuniyatini to'liq tavsiflash; yuqori sorbsion va katalitik xossalarni namoyon qiluvchi sintetik seolitlarni olishga alohida e'tibor berilmoqda.

Respublikamizda neft va gaz kimyo sanoatini jadal rivojlantirish, ishlab chiqarish ob'ektlari turiga qarab, yangi mahsulotlar ishlab chiqarish quvvatlarini yaratish va oshirish, sifat jihatdan raqobatbardosh mahsulotlar turlarining va hajmining kengayishiga olib kelmoqda. Jumladan, yuqori sorbsion va katalitik xossalarga ega bo'lgan sintetik mikroqovakli adsorbentlar olish va ularning adsorbsion xususiyatlarini to'liq o'rganish bo'yicha ilmiy va amaliy natijalarga erishilmoqda. O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirishga qaratilgan Yangi O'zbekiston taraqqiyot strategiyasining uchinchi yo'nalishida «Neft-gaz sohasida transformasiya jarayonlarini jadallashtirish orqali tabiiy gaz ta'minotida ijtimoiy himoya kafolatlari belgilangan holda bozor mexanizmlarini joriy etish»<sup>1</sup> vazifalari belgilangan. Bu borada yuqori sorbsion va katalitik xususiyatga ega mikroqovakli adsorbentlarni olish bugungi kunda muhim ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-sonli "2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekiston taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni<sup>1</sup>da belgilangan vazifalarni amalga oshirishga, shuningdek,

---

<sup>1</sup>O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28-yanvardagi PF-60 "2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi farmoni

O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirishga yo'naltirilgan 2022 yil 10 oktyabrdagi PQ-388-sonli "Kimyo va gaz kimyo sanoatini strategik rivojlantirish bo'yicha maqsadli dasturni tasdiqlash to'g'risida"gi Qarorga, 2021 yil 15 dekabrda 753-sonli "Kimyo sanoati uchun innovatsion ilmiy-ishlab chiqarish va ta'lim klasterini yaratish to'g'risida"gi Vazirlar Mahkamasi Qaroriga, 2022 yil 7 iyuldagi PQ-309-sonli "Neft va gaz sanoatida ta'lim va ishlab chiqarish klasterini yaratish to'g'risida"gi Qarorga hamda ushbu sohada qabul qilingan boshqa normativ-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni bajarishga mazkur dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

**Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga muvofiqligi.** Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII «Kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar» ustuvor yo'nalishiga muvofiq holda bajarilgan.

**Muammoning o'rganilganlik darajasi.** Dunyoda olib borilayotgan ilmiy-tadqiqot ishlarida rentgen nurlari difraksiyasi, neytron va inxrotron spektroskopik usullar yordamida o'rganiladigan seolitlarning adsorbsion xossalari bo'yicha ishlar keng yoritilgan.

Xorijiy mualliflar (B.F. Mentzen, B. Boddenberg va O.P.Bellat) adsorbsion kalorimetriya bilan olingan ma'lumotlarni taqdim etadilar. N.N.Avgul, A.V.Kiselev, Ya.V. Mirskiy, M.V.Serdobov faqat o'rtacha to'ldirish bilan chegaralangan suv adsorbsiyasining differentsial issiqliklari bo'yicha tadqiqot ma'lumotlarini nashr etdi. O'zbekistonda prof. A.A. A'zamxo'jaev, S.S. Xamraev, S.Z. Muminov va Akbarov X.I. Magben vakuum qurilmasida gazlar va bug'larning seolitlar tomonidan adsorbsiyasi izotermalarni o'rgangan.

O'zbekistonda A.A. Agzamxojaev, S.S. Xamraev, S.Z. Mo'minov, I.D. Eshmetov, D.S. Salixanova, Sh.A.Kuldashevalar Angren ko'miri va gil minerallariga, H.I. Akbarov, A.Yu. Yarkulovlar polimer-kremnezem gibrid nanokompozitlarga har xil molekulalar adsorbsiyasini vakuumli magben qurilmasida o'rganishgan. Mamlakatimizda k.f.d., professor G.U. Raxmatkariev rahbarligida ilmiy maktab yaratilgan bo'lib, uning vakillari F.G. Raxmatkarieva, O.K.Ergashev, X.N.Baxronov, E.B.Abduraxmonov, D.J.Jumaeva, Y.Yu.Yakubov, G'.A.Doliev, T.D.Abdulxaev, M.X.Koxxarov va boshqalar tomonidan A, X, Y va LSX rusumidagi seolitlar, gil minerallari, aerosil, muskovit, silikalit, rutil va boshqa adsorbentlarni yuqori vakuumli adsorbsion mikrokolorimetrik qurilmada boradigan adsorbsion jarayonlar mexanizmini to'liq yoritish bo'yicha katta hajmdagi tadqiqotlarni amalga oshirilgan.

Ushbu ishni bajarishda biz Fransiyaning Elzas universitetida prof. J. Pataran tomonidan gidrotermik usulda sintezlangan seolit BaY va BaNaY seolitlaridan foydalandik. Biz ushbu adsorbentlarni birinchi bo'lib o'rganganimiz sababli, olingan natijalar misli ko'rilmagan va fundamental muammolarni yoritib beradi.

**Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilayotgan ilmiy tadqiqot muassasining ilmiy tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi.** Dissertatsiya tadqiqoti Umumiy va noorganik kimyo instituti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining FA-F-7-010 raqamli

«Nanostrukturali fojazit tipidagi seolitlar panjarasi yuzasida ion-molekulyar klasterlarni energetikasi, tuzilishi va joylashishi» va «Alyuminiy va kremniy oksidlari bo‘lgan import adsorbentlari o‘rnini bosish, adsorbsiya nazariy asoslarini rivojlantirish maqsadida asosi kaolin bo‘lgan adsorbent mikrog‘ovaklari va yuzalarida suv bug‘i, metil va etil spirtlari va boshqa birikmalarni sorbsiya energetikasini tadqiq etish» va «Qator sorbentlarni import o‘rnini bosish va adsorbsiya nazariy asoslarini rivojlantirish maqsadida seolit, ko‘mir adsorbentlari yuzasida sulfidlar va boshqa birikmalarni sorbsiya energetikasini tadqiq etish» mavzusidagi fundamental loyihalari va byudjet dasturini bajarish doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi** BaY va BaNaY sintetik seolitlarida ion-molekulyar klasterlarning energetikasi, tuzilishi va lokalizatsiyasini yuqori aniqlikdagi adsorbsion kalorimetrik qurilma yordamida aniqlashdan iborat.

**Tadqiqotning vazifalari:**

Y tipidagi Na<sup>+</sup> va Ba<sup>2+</sup> kationli seolitlarida benzol, o-ksilol, p-ksilol va m-ksilol molekullari adsorbsiyasi-ning izotermalari, differensial issiqligi, entropiya va issiqlik muvozanat vaqti tavsiflarini aniqlash;

Y tipidagi Na<sup>+</sup> va Ba<sup>2+</sup> kationli seolitlarida benzol, o-ksilol, p-ksilol va m-ksilol molekullari adsorbsiyasi izotermalarini tadqiq qilish va ularni mikrog‘ovaklarning hajmiy to‘yinish nazariyasiga tegishli bo‘lgan ikki va uch hadli tenglamalari orqali tavsiflash;

benzol, o-ksilol, p-ksilol va m-ksilol molekullarining adsorbsiyalangan Y tipidagi Na<sup>+</sup> va Ba<sup>2+</sup> kationli seolitlarining strukturasi tahlil qilish;

Y tipidagi Na<sup>+</sup> va Ba<sup>2+</sup> kationli seolitlarida benzol, o-ksilol, p-ksilol va m-ksilol molekullari adsorbsiyasidan hosil bo‘ladigan ion-molekulyar komplekslar shakllanishi va adsorbent-adsorbat tizimlarini aniqlash;

Y tipidagi Na<sup>+</sup> va Ba<sup>2+</sup> kationli seolitlarining sorbsion ekspluatasion davriyligini aniqlash va adsorbsion imkoniyatlarini tadqiq etish.

**Tadqiqotning ob'ekti** sifatida molekulyar elaklar BaY (elementar yacheyka tarkibi: Ba<sub>28</sub>Al<sub>56</sub>Si<sub>136</sub>O<sub>384</sub>), BaNaY (elementar yacheyka tarkibi: Ba<sub>20</sub>Na<sub>16</sub>Al<sub>56</sub>Si<sub>136</sub>O<sub>384</sub>) va benzol(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), para-, meta-, orto-ksilol (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) tanlangan.

**Tadqiqotning predmetini** adsorbsiyaning molekulyar mexanizmini, adsorbsiya qonuniyatlarini, o‘rganilayotgan seolitlar matritsasidagi ion-molekulyar komplekslarning joylashishi va holatini aniqlash tashkil etadi.

**Tadqiqot usullari.** Dissertasiyada fizik va kolloid-kimyoviy, analitik, adsorbsion-kalorimetrik tadqiqot va tahlil usullaridan foydalanilgan.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat:

Birinchi marta mikrokalorimetrik usulda benzol, orto-, meta-, para-ksilol molekullarning BaY va BaNaY seolitlarda adsorbsiyasining adsorbsiya aniq izotermalari va to‘liq termodinamik tavsiflari aniqlangan;

BaY seolitlarida benzolning adsorbsiya issiqligi to‘lqinsimon pog‘onali boshqichli ko‘rinishga pasayib boradi va har bir bosqichda benzol π-komplekslar hosil bo‘lishi aniqlangan;

BaY va BaNaY seolitlarda para-, meta-, orto-ksilol va benzol molekulari adsorbsiyasi jarayonida  $Ba^{2+}$  va  $Na^+$  kationlarining sodalit va oltihalqali geksogonal prizma bo'shliqlaridan superbo'shliqqa migratsiyasi isbotlangan.

BaY va BaNaY seolitlarning SII bo'shlig'idagi  $Ba^{2+}$  va  $Na^+$  kationlari bilan para-, meta-, orto-ksilol va benzol molekulari adsorbsiya entropiyasi standart holat entropiya qiymatidan pastda bo'lishi adsorbat molekulari ( $(C_6H_6)_n/Me_n^+$  va  $(C_6H_6CH_3)_n/Me_n^+$ ) ion-molekulyar komplekslar hosil qilganligidan dalolat beradi. Shuningdek, para-, meta-, orto-ksilol va benzol molekulari BaY va BaNaY seolitlari matrisasiga kuchli adsorbsiyalanishi aniqlangan;

Y tipidagi  $Ba^{2+}$  va  $Na^+$  kationli seolitlarda para-, meta-, orto-ksilol va benzol molekulari adsorbsiya izotermalari ikki va uch hadli mikrog'ovaklarning hajmiy to'yinish nazariyasi tenglamalari asosida tavsiflangan.

#### **Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:**

Y tipidagi  $Na^+$  va  $Ba^{2+}$  kationli seolitlarida benzol, o-ksilol, p-ksilol va m-ksilol molekulari adsorbsiyasining asosiy termodinamik tavsiflari, izoterma, entalpiya, differensial molli entropiya va issiqlik muvozanat vaqti natijalariga asoslangan holda mahalliy xomashyolardan yuqori sorbsion hajmli mikrog'ovakli sorbentlarni sintez qilish imkoniyati yaratilgan;

«Farg'ona neftni qayta ishlash zavodi» MChJ da neft mahsulotlaridan mikroo'lchamli aromatik birikmalar birikmalarni adsorbsiya qilib ajratib olish imkoniyatlari asoslangan.

**Tadqiqot natijalarining ishonchliligi.** Tajriba natijalari kimyoviy (elementar, gravimetrik) va fizik-kimyoviy tahlil metodlari, jumladan, kalorimetrik o'lchovlar, infraqizil spektroskopiya, differensial termokinetik analiz, yadro magnit-rezonansi (YMR) va atom yutilish spektroskopiyasi (AAS) hamda tegishli tajriba-sinov usullari orqali ilmiy jihatdan asoslanadi va tasdiqlanadi.

#### **Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.**

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati fizik-kimyoviy adsorbsiyaga oid nazariy bilimlarni rivojlanishiga hamda yuqori aniqlikka ega bo'lgan maxsus yuqori vakuumli adsorbsion qurilma yordamida olingan natijalarning fizik-kimyoviy ko'rsatkichlar bo'yicha olingan ma'lumotlarga asoslanib, sintetik Y tipidagi  $Na^+$  va  $Ba^{2+}$  kationli seolitlarida benzol, o-ksilol, p-ksilol va m-ksilol molekulari adsorbsiyasi termodinamik funksiyalarini to'liq aniqlashga asos bo'ladi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati turli xil o'lchamdagi gaz va suyuq holatdagi aromatik birikma molekularining Y tipidagi  $Na^+$  va  $Ba^{2+}$  kationli seolitlarga yutilishini boshlang'ich bosimdan to to'yinish bosimigacha bo'lgan jarayonning to'liq adsorbsion mexanizmlarini va adsorbat molekularining faol markazlardagi kationlar bilan hosil qilgan ion-molekulyar komplekslarini hosil bo'lishini o'rgangan holda, sanoat jarayonlarida yangi turdagi mikrog'ovakli samarador adsorbentlar ishlab chiqish, xomashyodagi maqsadli komponentlarni ajratib olish, atrof-muhitni muhofaza qilish va kimyo-texnologiya tarmoqlarida innovatsion yechimlarni rivojlantirishga xizmat qiladi. Bundan tashqari OTM

magistrantlariga fizik, kolloid va tibbiy kimyo fanidan o‘tiladigan maxsus kurslarda qo‘llashga xizmat qiladi.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** Yuqori vakuumli adsorbsion kalorimetrik qurilma yordamida seolitlar adsorbsiyasining asosiy termodinamik tavsiflari ( $\Delta N$ ,  $\Delta G$  va  $\Delta S$ ) bo‘yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

Neft mahsulotlarini aromatik uglevodorod birikmalari molekulalaridan tozalashda A va Y tipidagi seolit analoglari «Farg‘ona NQIZ» MChJning «2025-2026 yillarda amaliyotga joriy etish bo‘yicha istiqbolli ishlanmalar ro‘yxati»ga kiritilgan («Farg‘ona NQIZ» MChJning 2023 yil 16 apreldagi 02-03-01/111-son ma'lumotnomasi). Natijada, benzin va dizel yoqilg‘isi tarkibidagi suv molekulalarini tozalash imkonini beradi.

Neftni qayta ishlashda neft mahsulotlarini tarkibidagi qo‘shimcha aromatic birikmalardan tozalashda Y tipidagi  $Na^+$  va  $Ba^{2+}$  kationli seolit analoglari «Farg‘ona NQIZ» MChJning «2025-2026 yillarda amaliyotga joriy etish bo‘yicha istiqbolli ishlanmalar ro‘yxati»ga kiritilgan («Farg‘ona NQIZ» MChJning 2023 yil 16 apreldagi 02-03-01/111-son ma'lumotnomasi). Natijada, neftni mahsulotlari tarkibidan aromatik birikmalar (benzol, o-ksilol, p-ksilol va m-ksilol) molekulalaridan tozalash imkonini beradi.

**Tadqiqot natijalarini aprobatsiyasi.** Tadqiqot natijalari 2 ta xalqaro va 4 ta respublika ilmiy anjumanlarida muhokama qilingan.

**Tadqiqot natijalarini nashr etilganligi.** Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 19 ta ilmiy maqola chop etilgan bo‘lib, ulardan 6 tasi ilmiy nashrlarda, shu jumladan 4 tasi Respublika jurnallarida, 2 tasi MDH davlatlarining jurnallarida O‘zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasi tomonidan doktorlik dissertatsiyalarining asosiy ilmiy natijalarini nashr etish uchun tavsiya etilgan ilmiy jurnallarida. Shuningdek, 9 ta tezislar ilmiy-amaliy anjumanlarda chop etilgan.

**Dissertatsiya tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya kirish, to‘rt bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiya hajmi 119 bet.

## DISSERTATSIYANING ASOSIY QISMI

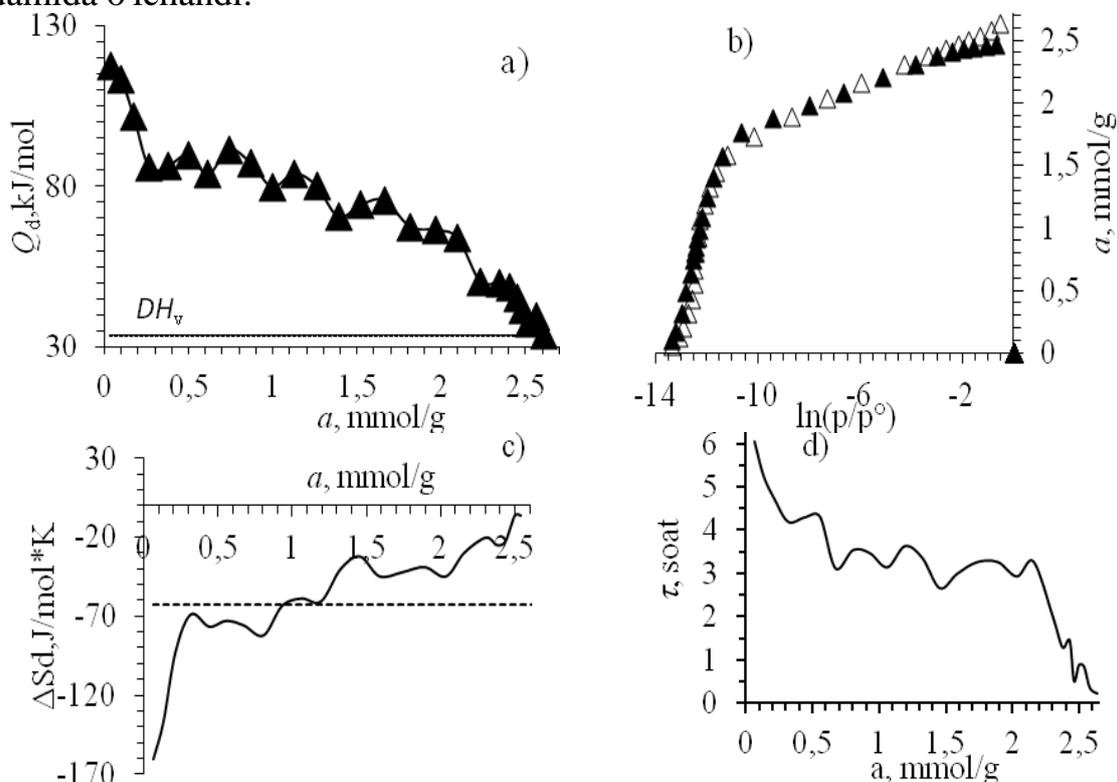
**Kirish** qismida olib borilgan tadqiqot ishining dolzarbligi va zarurati, maqsad va vazifalari, o‘rganilganlik darajasi, tadqiqot usullari, ob‘ekti va predmeti, O‘zbekiston Respublikasi fan va texnikasining rivojlanish yo‘nalishlariga muvofiqligi, ilmiy yangiligi, natijalarning nazariy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarini amaliyotga joriy etish ro‘yxati keltirilgan, chop etilgan ishlar, dissertatsiyaning hajmi va tuzilishi haqida ma‘lumot berilgan.

Dissertatsiyaning “**Y tipdagi modifikatsiyalangan yangi avlod fojazitlarining adsorbtsion fizik va kimyoviy xususiyatlari**” deb nomlangan birinchi bobida, fojazit tipidagi seolitlarning tuzilishi va adsorbsion markazlari keltirilgan. Shuningdek, BaY va BaNaY seolitlari tuzilishining qisqacha tavsifi, BaY seolitidagi adsorbtsiyalangan suvning termokinetik xususiyatlari, shuningdek, xorijiy va mahalliy olimlarning tadqiqotlari haqida ma‘lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiya ishning “**Adsorbsiyaning fizik va kolloid-kimyoviy tadqiqot-o'lchov usullari, ularning zamonaviy tahlili**” deb nomlangan ikkinchi bobida olingan natijalarni nazariy hisoblashda qo'llaniladigan universal adsorbsion-mikrokalorimetrik qurilmalarning ishlashi haqida ma'lumotlar berilgan.

Dissertatsiyaning “**BaYda benzol va orto-, meta-, para-ksilolarning adsorbsiyasi**” deb nomlangan uchinchi bobi BaY molekulyar elakda benzol va ksilollarning adsorbsiya izotermasining kalorimetrik o'lchovlari, differensial issiqlik, entropiya, adsorbsion muvozanat o'rnatish vaqti berilgan.

**BaY seolitida benzol adsorbsiyasining izotermasi, differensial issiqliklari, entropiyasi va termokinetikasi.** Benzolning BaY seolitida 303K dagi adsorbsiyasining differensial issiqliklari 1(a)-rasmda keltirilgan. Adsorbsiyaning differensial issiqliklari ( $Q_d$ ) yuqori aniqlikdagi adsorbsion kalorimetrik qurilma yordamida o'lchandi.



**1-rasm.** BaY molekulyar elagida 303 K haroratda benzol adsorbsiyasining differensial issiqliklari (a), izotermalari (b) va differensial molar entropiyalari (c), adsorbsion muvozanat vaqti (d).

$Q_d$  egri chizig'i murakkab to'liqinsimon ko'rinishga ega bo'lib, 7 ta fragmentning har birida bir xil adsorbsiya joylari soni va adsorbsiyalangan molekularlar o'rtasidagi stexiometrik munosabatni aks ettiradi. Birinchi yuqori energiyali fragment (117,89–86 kJ/mol) benzolning koordinatsion to'yinmaganligi bilan BaIII' kationlariga adsorbsiyasiga to'g'ri keladi. Qolgan olti fragment adsorbsiya issiqligining asta-sekin kamayishi va BaY seolitning BaIII' va BaII kationlarida monomer  $C_6H_6/Ba$  komplekslarini hosil qilishi bilan tavsiflanadi.  $Ba^{2+}$  kationlar olti a'zoli kislorod prizmalari va sodalit bo'shliqlaridagi (BaI, BaI') o'rni tashlab, superbo'shliqlarga o'tadi.

Yakuniy bosqichda (4,26–4,89 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/e.y.) ikkinchi benzol molekulasi monomer kompleksiga qo‘shilib, (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>/BaIII' ( $\pi$ -kompleks) hosil qiladi. Hammasi bo‘lib, BaY seoliti 5 tagacha C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> molekulasini sig‘dira oladi.

1b-rasmda benzolning (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) BaY seolitidagi adsorbsion izotermasi ko‘rsatilgan, mikroporlarni hajmli to‘ldirish nazariyasining (MHTN) uch komponentli tenglamasi bilan tavsiflangan:

$$a = 1,686 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{31,72} \right)^{20} \right] + 0,79 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{20,21} \right)^2 \right] + 0,221 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{3,79} \right)^1 \right]$$

Bunda:  $a$ —mol/g da ifodalangan adsorbsiyalangan moddaning miqdori;  $A=RT \ln(P^{\circ}/P)$  1 mmol gazni bosimi  $P^{\circ}$  bo‘lgan holatdan bosim  $P$  bo‘lgan muvozanat gaz fazasiga o‘tkazish ishidir;  $R$  - universal gaz doimiysi;  $T$  - harorat.

Izotermaning aniq qiymatlari va adsorbsiyaning differensial issiqliklaridan foydalanib, adsorbsiyaning molyar entropiyasi ( $\Delta S_d$ ) hisoblab chiqildi (1c-rasm). Adsorbsiya entropiyasi o‘lchangan haroratda suyuq C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> entropiyasiga nisbatan chizildi. Butun egri chiziq suyuq benzolning entropiya darajasidan pastda joylashgan. Past plombalarda  $\Delta S_d$  minimal qiymatdan (-160 J/K\*mol) 0,60 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/(1/8 e.y) adsorbsiya bilan -70 J/K\*mol gacha ko‘tariladi. Keyinchalik egri chiziqning -6 J/K\*mol ga ortishi 4,85 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/(1/8e.y) adsorbsiyasi bilan kuzatiladi. Differensial va integral entropiya BaY seolit matritsasidagi benzolning harakatchanligi susayganligini ko‘rsatadi.

1d-rasmda adsorbsion muvozanat vaqtining ( $\tau$ ) BaY seolitidagi benzol adsorbsiyasiga bog‘liqligi ko‘rsatilgan. Birinchi bo‘limda egri chiziq kamayadi, 6 soatdan boshlab adsorbsiya jarayonida bir qator maksimumlar paydo bo‘ladi, vaqt esa 3 dan 4 soatgacha o‘zgaradi va oxirida u kamida 30 minutgacha kamayadi.

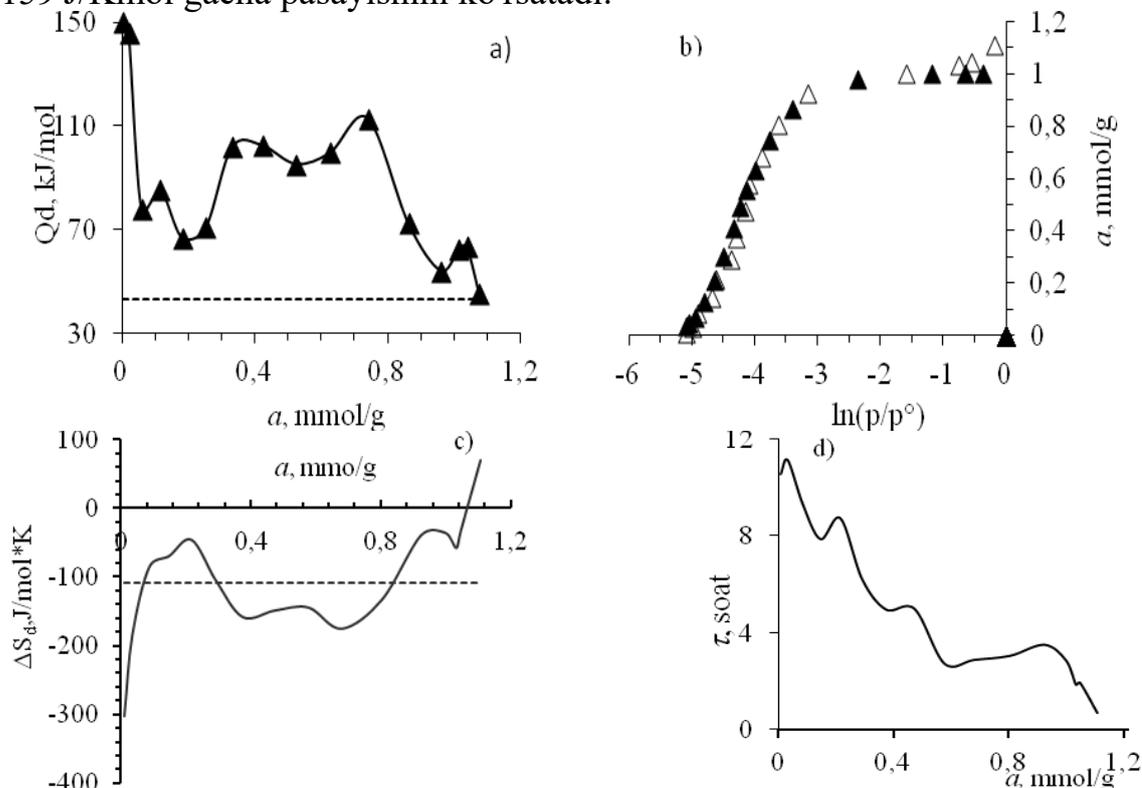
Shu tarzda p-, o-, m-ksilollarning adsorbsion parametrlari aniqlandi.

**BaY seolitida para-ksilol adsorbsiyasining izotermalari, differensial issiqliklari, entropiyasi va termokinetikasi.** 2a-rasmda paraksilol adsorbsiyasining differensial issiqliklari 5 ta fragmentga bo‘lingan to‘lqin shaklidagi  $Q_d$  egri chizig‘i shaklida taqdim etiladi: 0-0,06, 0,06-0,18, 0,18-0,52, 0,52-0,96 va 0,96-1,08 mmol/g. Birinchi yuqori energiyali fragment (150–78 kJ/mol) koordinatsiyaning to‘yinmaganligi tufayli paraksilolning BaIII' kationlariga adsorbsiyasi bilan bog‘liq. Ikkinchi segment kislorod atomlari bilan himoyalangan BaII'dagi adsorbsiyani aks ettiradi. Dastlabki bosqichda Ba<sup>2+</sup> kationlari (1/8e.y qismiga 3,5 Ba) olti a'zoli kislorod prizmasi (BaI) va sodalit bo‘shliqlari (BaI')dagi o‘rnini qoldirib, superbo‘shliqqa o‘tib, BaIII' va BaII pozitsiyalarida monomer p-ksilol/Ba komplekslarini hosil qiladi. Keyinchalik  $\alpha$ -bo‘shliqdagi kationlarda adsorbsiya davom etadi.

2b-rasmda keltirilgan para-ksilolning BaY seolitidagi adsorbsion izotermasi mikroporlarni hajmli to‘ldirish nazariyasining (MHTN) uch muddatli tenglamasi bilan tasvirlangan:

$$a = 0,7 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{11,22} \right)^{20} \right] + 0,32 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{10,56} \right)^5 \right] + 0,15 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{1,46} \right)^1 \right]$$

Dastlabki bosqich ( $a < 0,22$  mmol/ga). Adsorbsiya jarayonining dastlabki bosqichida entropiyaning minimal qiymati  $-300$  J/K dan  $-47$  J/Kmol (2c-rasm) ga ortishi kuzatiladi. Bu o'sish seolitning eng energiya faol markazlarini birlamchi to'ldirish bilan bog'liq bo'lib, bu erda para-ksilol molekullari mustahkam o'rnatiladi. O'rta bosqich ( $0,22 \leq a \leq 0,37$  mmol/g). Cho'qqiga erishgandan so'ng, egri chiziq  $\Delta S_d$  ning  $-159$  J/Kmol gacha pasayishini ko'rsatadi.

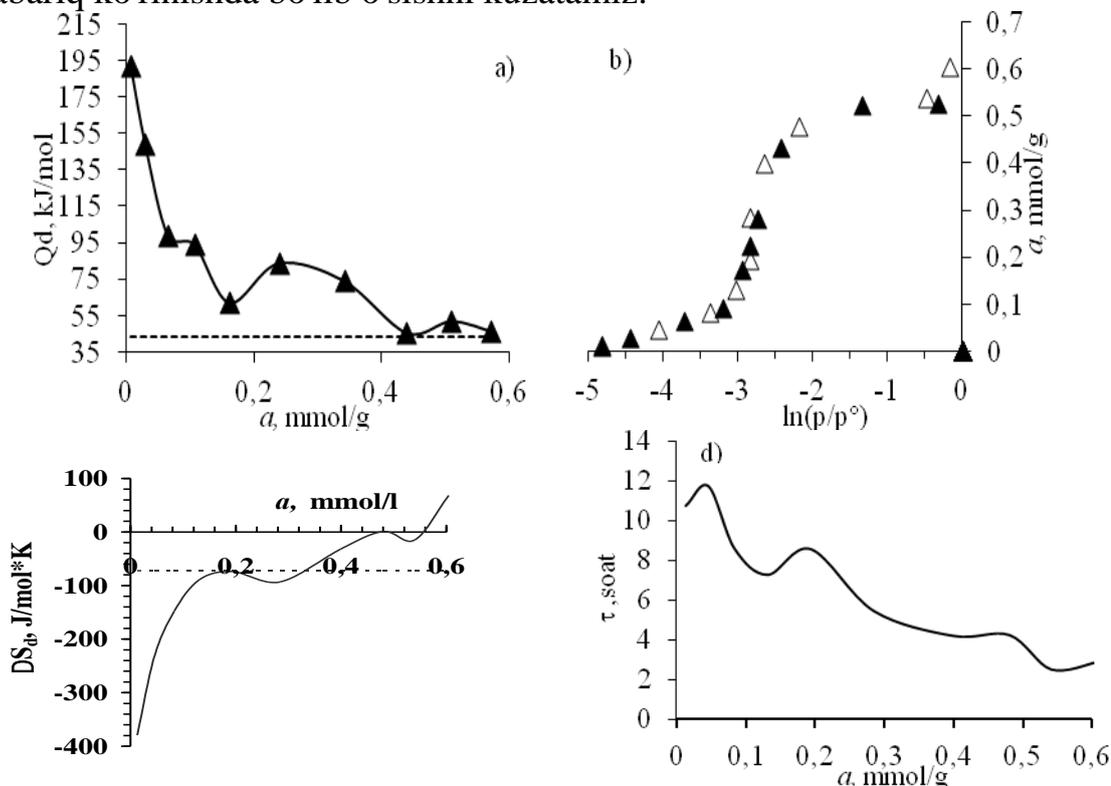


**2-rasm.** BaY molekulyar elagida 303 K haroratda para-ksilol adsorbsiyasining differensial issiqliklari (a), izotermalari (b) va differensial molar entropiyalari (c), adsorbsion muvozanat vaqti (d).

Dastlabki bosqich ( $t=10-12$  soat). Adsorbsiyaning birinchi bosqichlarida jarayon sekin davom etadi, vaqt 12 soatgacha ko'tariladi (2d-rasm). Bu para-ksilol molekullarining yuqori energiyali seolit markazlarida birlamchi fiksatsiyasi bilan bog'liq bo'lib, bu muhim tarkibiy o'zgarishlarni talab qiladi. Muvozanatni o'rnatish uchun zarur bo'lgan vaqt 3 dan 4 soatgacha o'zgarib turadi, bu kationlarning migratsiyasini va ularning adsorbat molekullari bilan barqaror bog'lanish hosil bo'lishidagi ishtirokini aks ettiradi.

**BaY seolitida orto-ksilol adsorbsiyasining izotermalari, differensial issiqliklari, entropiyasi va termokinetikasi.** Orto-ksilol adsorbsiyasining differensial issiqliklari (3a) rasmda keltirilgan. Egri chiziq to'lqinsimon ko'rinishga ega.  $Q_d$  adsorbsiya issiqligining egri chizig'i 192 kJ/mol dan boshlanadi va  $a=0,06$  mmol/g da 99,28 kJ/mol gacha kamayadi. Keyin u 0,06 mmol / g dan 0,16 mmol/g gacha va 99,28 dan 62,10 kJ / mol gacha, so'ngra 0,16 mmol/gdan 0,44 mmol/g gacha to'lqinsimon kamayib, 62,10 dan 43,46 kJ/molgacha tushadi. BaY seolitidagi orto-ksilolning adsorbsiya jarayoni kondensatsiya issiqligi darajasida kichik to'lqin bilan yakunlanadi. BaY seolitidagi orto-ksilolning adsorbsion izotermasi (3b)

mikrog'ovaklarni hajmli to'ldirish nazariyasining uch hadli tenglamasi bilan qoniqarli tarzda tasvirlangan. Kichik to'ldirishlarda orto-ksilolning adsorbsion izotermasi 0,19 mmol/g gacha botiq shaklda bo'ladi. Keyin egri chiziq 0,48 mmol/g gacha qabariq ko'rinishda bo'lib o'sishni kuzatamiz.



**3-rasm.** BaY molekulyar elagida 303 K haroratda orto-ksilol adsorbsiyasining differensial issiqliklari (a), izotermalari (b) va differensial molar entropiyalari (c), adsorbsion muvozanat vaqti (d).

BaY seolitidagi orto-ksilolning adsorbsion izotermasi mikroporlarni hajmli to'ldirish nazariyasining uch hadli tenglamasi (3b-rasm) bilan qoniqarli tarzda tavsiflangan:

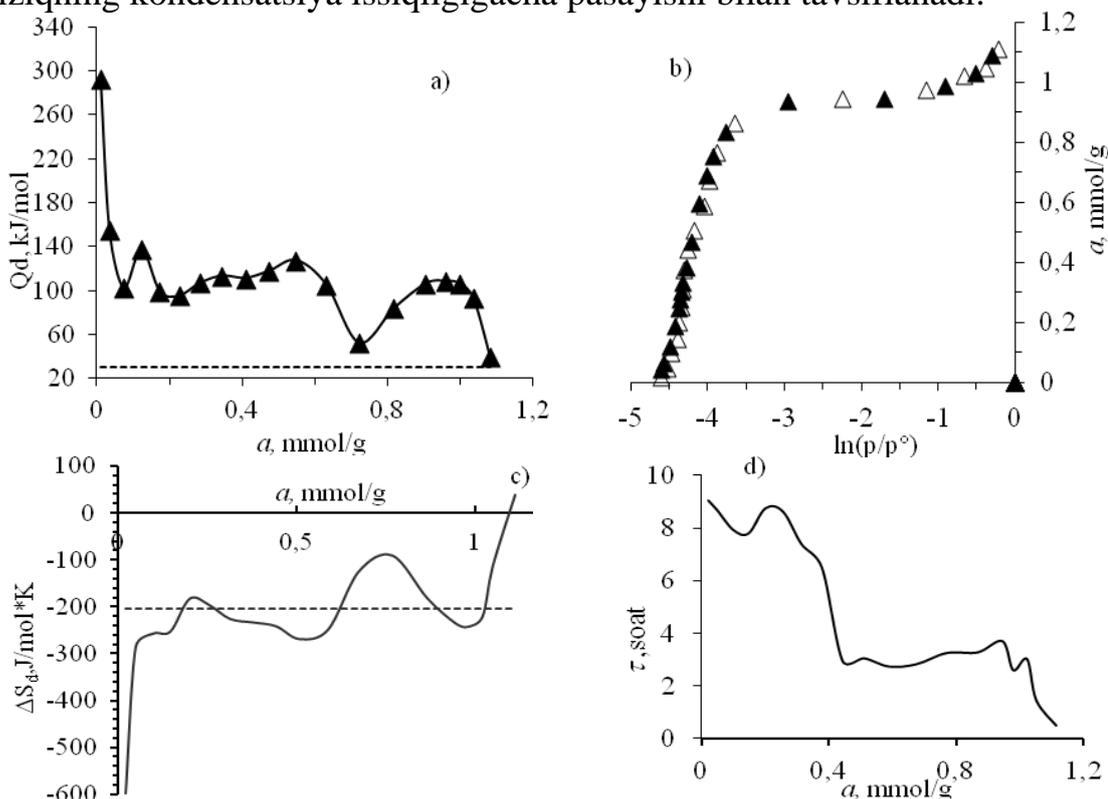
$$a = 0,093 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{10,92} \right)^7 \right] + 0,433 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{7,04} \right)^{10} \right] + 0,094 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{0,12} \right)^1 \right]$$

Dastlabki bosqich ( $a < 0,22$  mmol/g). Adsorbsiyaning dastlabki bosqichida entropiyaning minimal qiymati  $-379$  J/K\*moldan  $-85$  J/K\*mol (3c-rasm) gacha ortishi kuzatiladi. Bu orto-ksilol molekularining seolitning yuqori energiyali adsorbsion markazlarida joylashishi bilan bog'liq bo'lib, bu erda ularning harakatchanligi sezilarli darajada cheklangan. O'rta bosqich ( $a = 0,22 - 0,28$  mmol/g). Cho'qqiga erishgandan so'ng, entropiya pasaya boshlaydi,  $0,28$  mmol/g to'ldirilganda  $-159$  J/K\*mol qiymatiga etadi.

Jarayon muvozanatning asta-sekin o'rnatilishi bilan boshlanadi, bu erda vaqt ( $t$ ) taxminan 12 soatni tashkil qiladi (3d-rasm). Adsorbsion markazlarning to'ldirilishi ortib borishi bilan egri chiziq to'liqsimon pasayishni ko'rsatadi. Adsorbsiyaning yakuniy bosqichida ( $a = 2,88$  mmol/g) vaqt minimal qiymati 3 soatga etadi.

**BaY seolitida meta-ksilol adsorbsiyasining izotermalari, differensial issiqliklari, entropiyasi va termokinetikasi.** Meta-ksilol adsorbsiyasining

differentzial issiqliklari 4a-rasmda keltirilgan. Egri chiziq murakkab to'liqinsimon ko'rinishga ega.  $Q_d$  adsorbsion egri chizig'ining issiqligi 292,27 kJ/mol dan boshlanadi va  $a=0,07$  mmol/g da 102,07 kJ/mol gacha keskin kamayadi. Keyin u 102,07 dan 137,51 kJ/mol gacha maksimal hosil qilish uchun ko'tariladi va  $a=0,07$  mmol/g dan 0,23 mmol/g dan boshlab yana 95,13 kJ/mol gacha kamayadi. Keyin chiziq issiqlikning to'liqiga o'xshash pasayishi bilan tavsiflanadigan 3 ta bo'lak hosil qiladi. 1 fragment - 95,13 kJ/mol dan 111,21 kJ/mol gacha, 2 fragment - 111,21 kJ/mol dan 52,02 kJ/mol gacha, 3 fragment - 52,02 dan 39 kJ/mol gacha, issiqlikka egri chiziqning kondensatsiya issiqligigacha pasayishi bilan tavsiflanadi.



**4-rasm.** BaY seolitida 303 K haroratda meta-ksilol adsorbsiyasining differensial issiqliklari (a), izotermalari (b) va differensial molar entropiyalari (c), adsorbsion muvozanat vaqti (d).

292,27 kJ/mol dan 102,07 kJ/mol gacha bo'lgan birinchi yuqori energiyali fragment meta-ksilolning BaIII' kationlariga adsorbsiyasi bilan bog'liq bo'lib, bu kationlarning turli kristallografik pozitsiyalaridagi koordinatsion to'yinmaganligi bilan izohlanadi, ikkinchisi esa kislorod atomlari bilan ko'proq himoyalangan BaII kationlariga tegishli. Ushbu bosqichda barcha Ba kationlari (1/8 e.y.ga 3,5 Ba) adsorbsion jarayonda meta-ksilol bilan BaIII' va BaII pozitsiyalarida monomer kompleks hosil qilib ishtirok etadi..

BaY seolitidagi meta-ksilol adsorbsiyasining izotermasi (4b-rasm) MHTN uch hadli tenglamasi bilan qoniqarli tarzda ifodalanadi.

$$a = 0,679 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{10,89} \right)^{20} \right] + 0,265 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{10,72} \right)^{10} \right] + 0,204 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{1,59} \right)^1 \right]$$

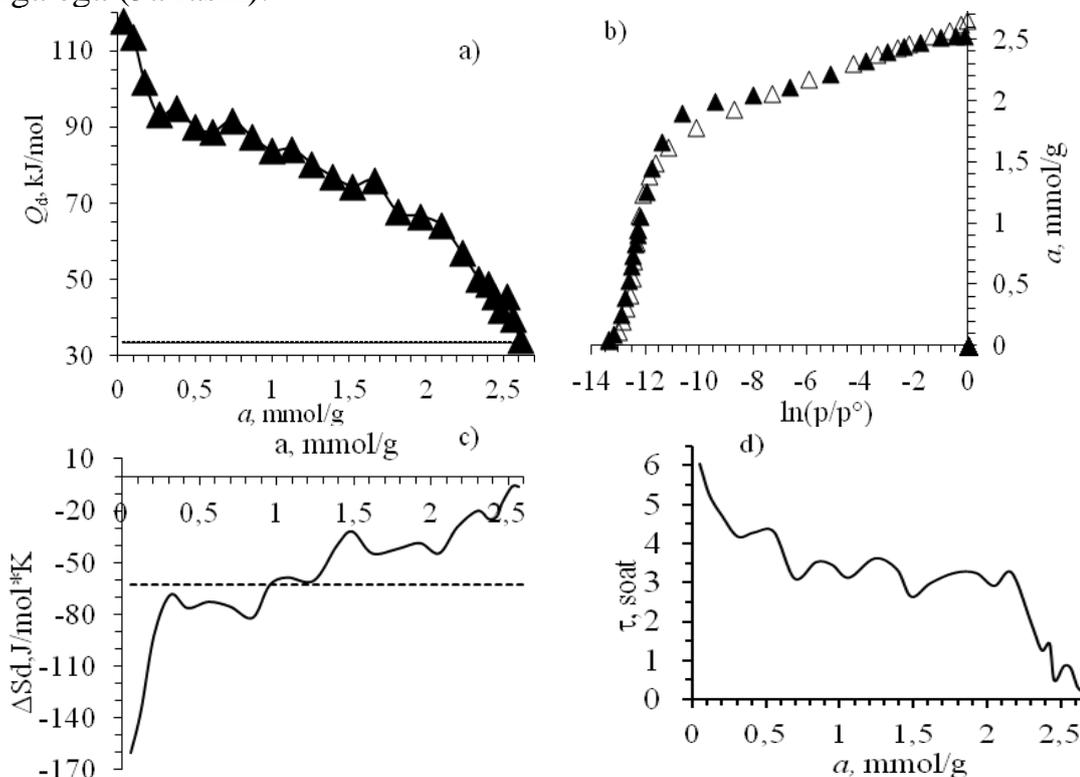
Dastlabki bosqich ( $a < 0,2$  mmol/g). Adsorbsiyaning dastlabki bosqichlarida  $\Delta S_d$  minimal qiymatdan  $-600$  J/K\*mol dan  $-180$  J/K\*mol gacha oshadi. Bu meta-

ksilol molekularining harakatchanligi sezilarli darajada cheklangan seolitning eng energiya jihatdan qulay adsorbsion markazlarida joylashishini ko'rsatadi. O'rta bosqich ( $0,2 \leq a \leq 0,5$  mmol/g). Dastlabki ko'tarilishdan so'ng, egri chiziq 0,5 mmol/g to'ldirishda  $\Delta S_d$  ning  $-260$  J/K\* $\text{mol}$  gacha pasayishini ko'rsatadi.

$a=0,44$  mmol/g ni to'ldirganda jarayon barqarorlashadi va adsorbsion muvozanatni o'rnatish vaqti 2 soatgacha qisqaradi (4d-rasm). Bu keyingi adsorbsiya jarayonlari bir xilda kechadigan holatga erishilganligini ko'rsatadi.

Dissertatsiyaning "**BaNaYda benzol, orto-, meta-, para-ksilolning adsorbsiyasi**" deb nomlangan to'rtinchi bobi BaNaY molekula elakda benzol va ksilollar adsorbsiyasining izotermalar, differensial issiqliklar, differensial adsorbsion entropiyalar, adsorbsion muvozanatining o'rnatilish vaqti kabi partametrlarni o'z ichiga oladi.

**BaNaY seolitida benzol adsorbsiyasining izotermasi, differensial issiqliklari, entropiyasi va termokinetikasi.**  $Q_d$  egri chizig'i murakkab to'liqinli ko'rinishga ega (5a rasm).



**5-rasm.** BaNaY seolitida 303 K haroratda benzol adsorbsiyasining differensial issiqliklari (a), izotermalari (b) va differensial molar entropiyalari (c), adsorbsion muvozanat vaqti (d).

Birinchi yuqori energiyali fragment 117,89 kJ/mol dan 93,20 kJ/mol gacha bo'lgan oraliqda joylashgan bo'lib, benzolning turli kristallografik o'rinlardagi kationlarga koordinatsion to'yinganlik darajasiga bog'liq adsorbsiyasiga tegishli. Keyingi bosqichlarda issiqlik miqdori kamayadi va oxirgi bosqichda keskin pasayib, 41,89 kJ/mol ga yetadi. Ba kationlari olti a'zoli kislorodli prizma va sodalit bo'shliqlaridan migratsiya qilib, ko'p miqdorda benzol molekulari bilan  $\pi$  komplekslarini hosil qiladi. Kichik miqdorlarda  $\Delta S_d$  adsorbsiyaning boshlang'ich

qiymatidan (-160,24 J/kmol) 0,95 mmol/g C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> adsorbsiyada -62,62 J/kmol gacha ortadi. Differensial va integral entropiya shuni ko'rsatadiki, BaNaY seolit matritsasida benzolning harakati sezilarli darajada kamayadi.

BaNaY seolitidagi benzolning adsorbsion izotermasi (5b-rasm) uch hadli MHTN tenglamasi bilan qoniqarli tasvirlangan:

$$a = 1,96 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{31,39} \right)^{20} \right] + 0,57 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{14,54} \right)^{21} \right] + 0,13 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{2,7} \right)^1 \right]$$

BaNaY seolitida benzol adsorbsiyasining differensial entropiyasi adsorbsion qiymati N=0,094 mmol/g (5c-rasm) bo'lganda -90,7 J/mol·K qiymatidan boshlanadi. Adsorbsiya kuchayishi bilan entropiyaning bosqichma-bosqich ortishi kuzatiladi, bu esa -47,4 J/mol·K darajasiga etadi. Shundan so'ng entropiya egri chizig'i o'z xarakterini o'zgartirib, bosqichma-bosqich kamayishini ko'rsatadi va adsorbsiya N=4 mmol/g bo'lganda -72,9 J/mol·K ga etadi.

BaNaY seolitida benzol adsorbsiyasining dastlabki muvozanat vaqti 5,5 soat (5d-rasm) edi. Adsorbsiya jarayonining umumiy davomiyligi 12 soatga yetdi. Termokinetik egri chiziq poliektremal xususiyatga ega. Jarayonning eng sekin bosqichi (t 5,5 dan 4,3 soatgacha) SIII holatda benzolning Na<sup>+</sup> kationlari bilan p-komplekslari hosil bo'lgan birinchi bo'limga tegishli. Ushbu bosqichda kinetikaning sekinlashishi kationlarning sodalit bo'shliqlaridan superbo'shliqlarga ko'chishi bilan bog'liq bo'lib, bu faollashtirilgan jarayondir.

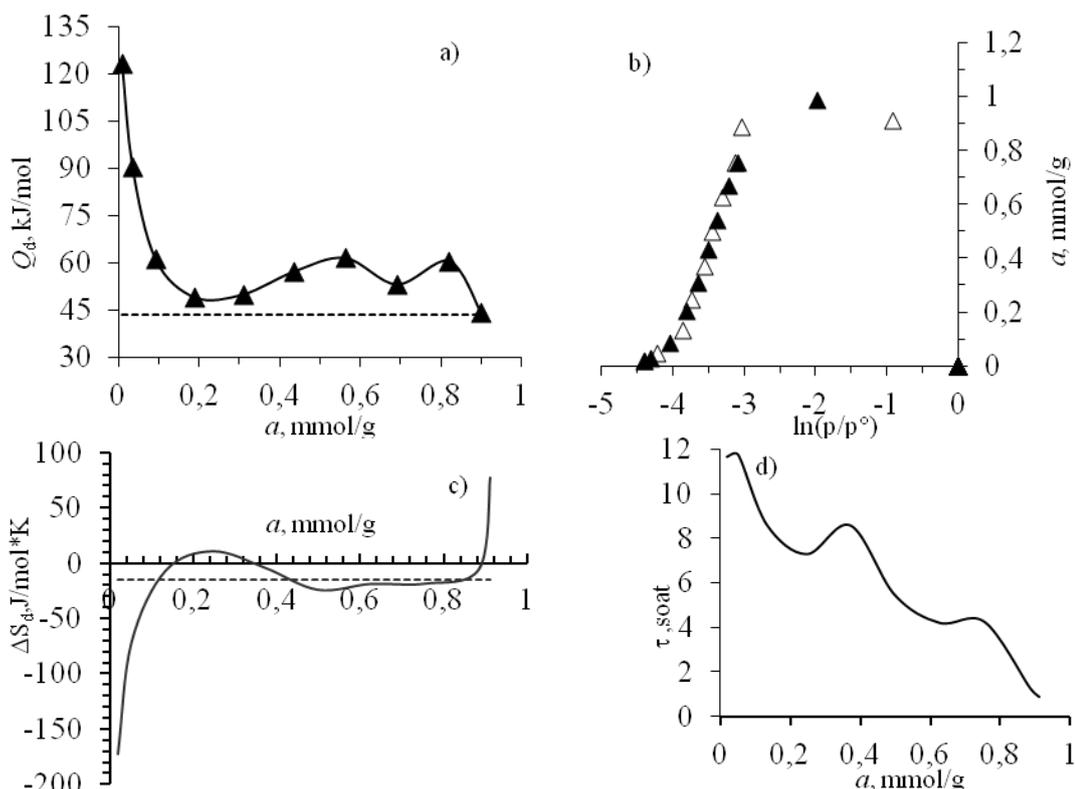
**BaNaY seolitda orto-ksilol adsorbsiyasi izotermasi, differensial issiqlik, entropiya va termokinetikasi.** BaNaY seolitida ortoksilolning adsorbsiyalanish jarayoni bir qator termodinamik va kinetik omillar bilan xarakterlanadi (6a-rasm).

Differensial issiqlik grafigidan quyidagi ma'lumotlarni aniqlash mumkin:  $\alpha$  ning kichik qiymatlarida (0-0,2 mmol/g oralig'ida) adsorbsiyaning differensial issiqligi juda katta ( $\Delta H_d \sim 120$  kJ/mol). Bu seolitning faol markazlari (kationlar, kislotali markazlar) bilan adsorbatning kimyoviy adsorbsiyasini ko'rsatadi.  $\alpha$  ning o'rtacha qiymatlarida (0,2-0,6 mmol/g oralig'ida) adsorbsiyaning differensial issiqligi pasayadi va taxminan 50-60 kJ/mol ga yetadi. Bu adsorbatning mikrog'ovaklarda fizik adsorbsiyasi ustun ekanligini anglatadi.  $\alpha$  ning yuqori qiymatlarida (0,6 mmol/g dan ortiq) adsorbsiyaning differensial issiqligi yanada kamayadi va taxminan 40 kJ/mol atrofida qoladi. Bu adsorbatning yuzaning to'yinganlik darajasiga yetganligini va monoqavatli adsorbsiyaning sodir bo'layotganligini ko'rsatadi.

BaNaY seolitidagi orto-ksilolning adsorbsion izotermasi (6b-rasm) uch hadli MHTN tenglamasi bilan qoniqarli tasvirlangan:

$$a = 0,47 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{9,38} \right)^7 \right] + 0,523 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{8,83} \right)^{10} \right] + 0,094 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{1,21} \right)^1 \right]$$

Entropiya grafigi ( $\Delta S$ ): Past adsorbsion qiymatlarda ( $a < 0,2$  mmol/g) entropiya keskin kamayadi (6c-rasm). Bu seolitning faol markazlari (kationlar, kislota markazlari) tomonidan adsorbat molekulalarining kuchli kimyoviy adsorbsiyasini ko'rsatadi. O'rtacha adsorbsiya mintaqasida ( $0,2 \text{ mmol/g} < a < 0,6 \text{ mmol/g}$ ) entropiya sekinroq kamayadi.



6-rasm. BaNaY seolitda orto-ksilol adsorbsiyasi a) differensial issiqligi, b) izotermasi, c) entropiya va d) termokinetikasi.

Muvozanat vaqti grafigi: Kichik miqdordagi adsorbsiya uchun ( $a < 0,2$  mmol/g) muvozanat vaqti juda qisqa (sekundlarda) (6d-rasm). Bu kuchli kimyoviy adsorbsiya tufayli muvozanatning tez shakllanishini anglatadi. O'rtacha adsorbsion diapazonda ( $0,2 \text{ mmol/g} < a < 0,6 \text{ mmol/g}$ ) muvozanat vaqti uzoqroq (daqiqalarda) bo'ladi.

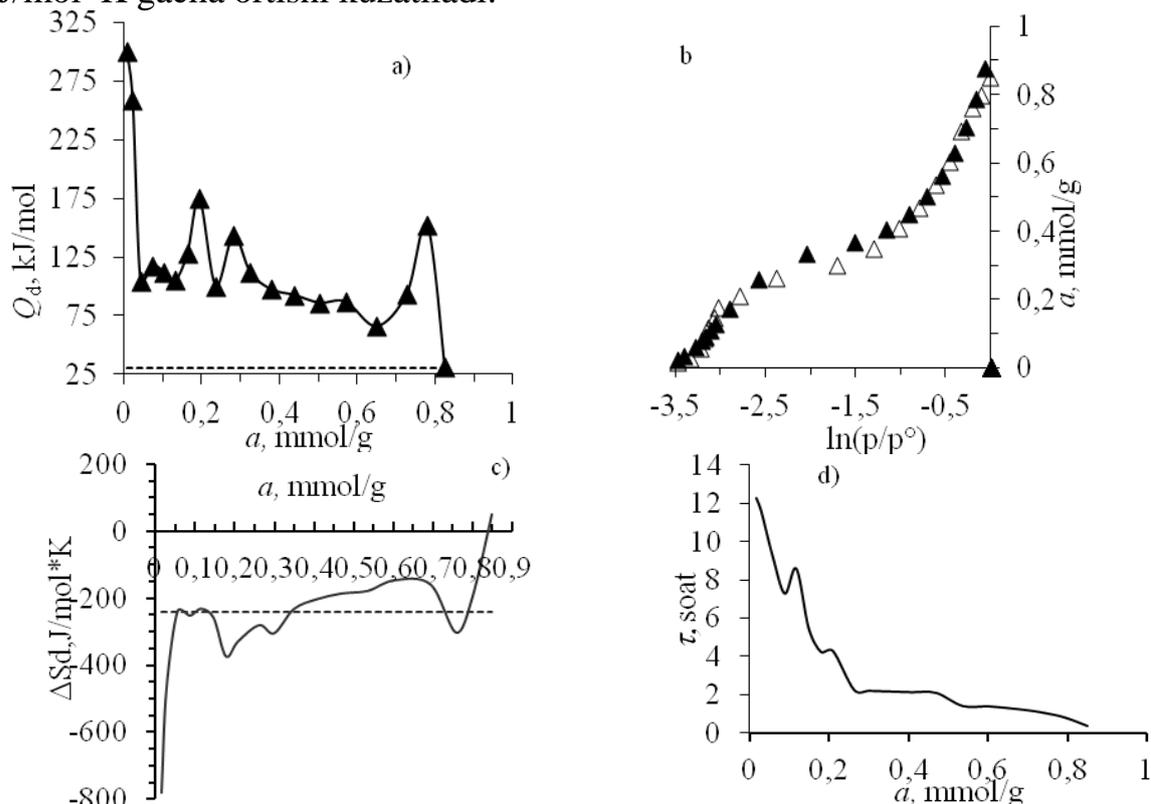
**BaNaY seolitda meta-ksilol adsorbsiyasi izotermasi, differensial issiqlik, entropiya va termokinetikasi.** BaNaY seolitda meta-ksilolning adsorbsiyasi natijasida differensial issiqlikning ( $Q_d$ ) o'zgarishi quyidagicha ko'rinadi (7a-rasm): adsorbsiyaning kichik miqdorlarida ( $a < 0,2$  mmol/g)  $Q_d$  juda yuqori (taxminan 300 kJ/mol). Bu seolitning faol markazlari (kationlar, kislotali markazlar) bilan adsorbat molekularining kuchli kimyoviy adsorbsiyasini anglatadi. O'rtacha adsorbsiyalanish diapazonida ( $0,2 \text{ mmol/g} < a < 0,6 \text{ mmol/g}$ )  $Q_d$  qiymatlari 120-150 kJ/mol oralig'ida kamayadi. Bu seolitning mikroq'ovak bo'shliqlarida adsorbatning fizik adsorbsiyasi jarayonlari ustun ekanligini ko'rsatadi. Adsorbsiyaning katta qiymatlarida ( $a > 0,6$  mmol/g)  $Q_d$  qiymatlari taxminan 40-50 kJ/mol gacha tushadi. Bu adsorbatning monoqavatli adsorbsiyaga o'tganligini tasdiqlaydi.

BaNaY seolitidagi meta-ksilolning adsorbsion izotermasi (7b-rasm) uch hadli MHTN tenglamasi bilan qoniqarli tarzda tasvirlangan:

$$a = 0,33 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{7,71} \right)^8 \right] + 0,608 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{1,41} \right)^1 \right] + 0,064 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{0,94} \right)^3 \right]$$

Grafikga ko'ra, adsorbsiya qiymati 0 mmol/g dan 0,2 mmol/g gacha oshganda, entropiya minimal qiymatga yetadi:  $-780 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , bu adsorbat molekularining seolit yuzasida kuchli yo'nalishini ko'rsatadi (7c). -rasm). 0,2 mmol/g dan

0,733 mmol/g gacha bo'lgan adsorbsion diapazonda entropiyaning 380 J/mol\*K dan 300 J/mol\*K gacha ortishi kuzatiladi.



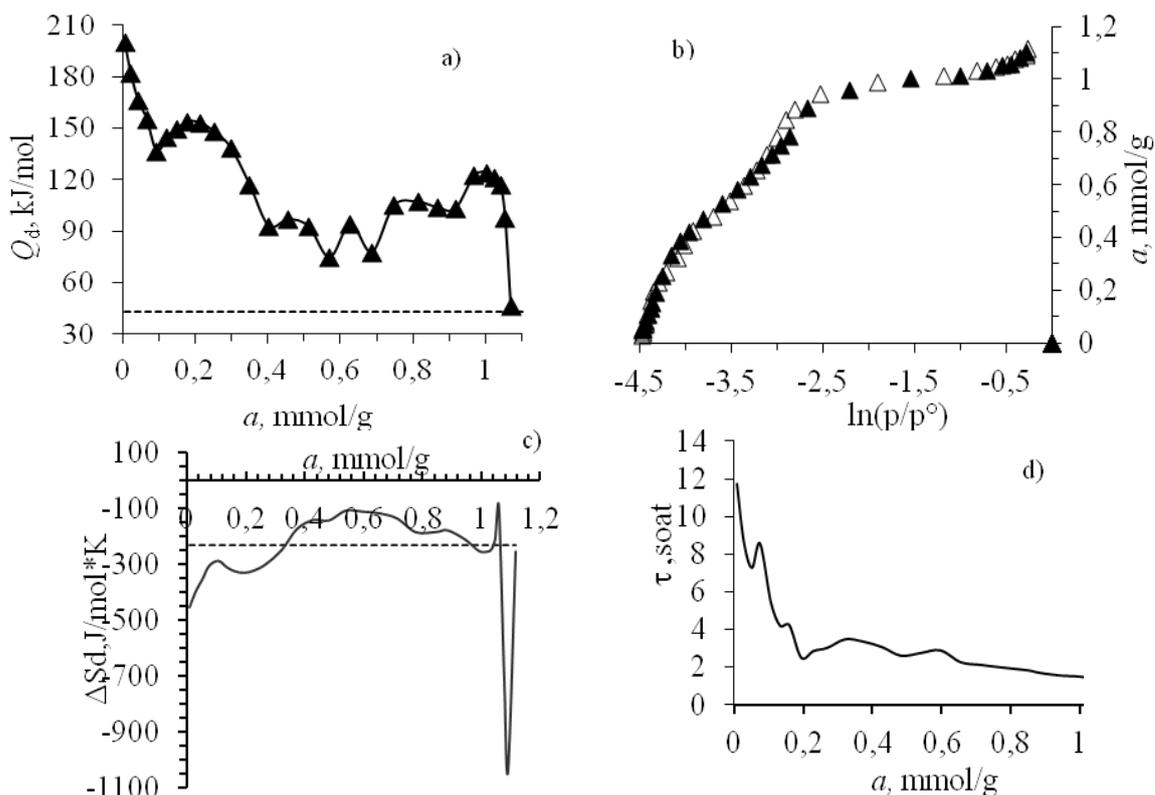
7-rasm. BaNaY seolitda meta-ksilol adsorbsiyasi a) differensial issiqligi, b) izotermasi, c) entropiya va d) termokinetikasi.

Adsorbsiya jarayonining dastlabki bosqichida (adsorbsiya qiymati 0 dan 0,1 mmol/g gacha) muvozanat vaqti  $t$  juda uzoq, taxminan 12 soatgacha (7d-rasm). Bu shuni anglatadiki, kiruvchi molekullar seolit yuzasi bilan kuchli o'zaro ta'sirga ega ( $Ba^{2+}$  va  $Na^+$  kationlari bilan o'zaro ta'siri tufayli) va cho'kish uchun ko'proq vaqt ketadi.

**BaNaY seolitda para-ksilol adsorbsiyasi izotermasi, differensial issiqlik, entropiya va termokinetikasi.** Adsorbsiyaning issiqlik qiymatlari ( $Q_d$ ) ning  $\alpha$  bo'yicha o'zgarish dinamikasi:  $0 < \alpha < 0,2$  oralig'ida  $Q_d$  deyarli o'zgarmas qoladi, bu adsorbent yuzasining to'yinganlikka yaqinligini ko'rsatadi (8a-rasm).  $0,2 < \alpha < 0,4$  oralig'ida  $Q_d$  ning keskin kamayishi adsorbent yuzasidagi erkin markazlar sonining kamayishi bilan bog'liq.  $Q_d$  ning nisbiy barqarorligi  $0,4 < \alpha < 0,8$  oralig'ida adsorbent yuzasidagi turli adsorbsion markazlarning bir xil faoliyatini aks ettiradi.  $Q_d$  ning keyingi kamayishi  $0,8 < \alpha < 1$  oralig'ida adsorbent yuzasidagi mavjud adsorbsion markazlarning sezilarli darajada kamayishini ko'rsatadi.

Para-ksilolning BaNaY seolitidagi adsorbsion izotermasi (8b-rasm) uch hadli MHTN tenglamasi bilan qoniqarli tasvirlangan:

$$a = 0,384 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{10,97} \right)^{30} \right] + 0,633 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{8,40} \right)^5 \right] + 0,159 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{0,91} \right)^1 \right]$$



8-rasm. BaNaY seolitda para-ksilol adsorbsiyasi a)differensial issiqligi, b)izotermasi, c)entropiya va d)termokinetikasi

Grafik ma'lumotlarga ko'ra quyidagi holatlarni kuzatish mumkin:  $\alpha$  ning kichik qiymatlarida (-400 dan -1200 J/mol·K gacha) entropiyaning kamayishi katta bo'ladi (8c-rasm). Bu seolitning mikrog'ovaklarida adsorbatning kuchli adsorbsiyasini anglatadi.  $\alpha$  ning o'rtacha qiymatlarida (taxminan -200 J/mol·K) entropiyaning kamayishi sekinroq sodir bo'ladi.

$a$  ning kichik qiymatlarida (0,1-0,4 mmol/g oralig'ida) muvozanat vaqti juda qisqa (8d-rasm). Demak, adsorbat seolitning mikroporochalarida tez va mustahkam adsorbsiyalanadi.  $a$  ning o'rtacha qiymatlarida (0,4 dan 0,7 mmol / g gacha) muvozanat vaqti sezilarli darajada uzoqroq bo'ladi.

### XULOSA

Dissertatsiyasi ishini bajarishda olingan asosiy ilmiy va amaliy natijalari quyidagilar hisoblanadi:

1. Birinchi marta BaY molekulyar elaklarida benzol, orto-, meta- va para-ksilollarning adsorbsiyasining to'liq termodinamik xususiyatlari aniqlangan. Ushbu ma'lumotlar jadvallarga jamlandi va o'rganilgan tizimlarning fizik-kimyoviy konstantalari sifatida taqdim etildi.

2. Adsorbsion-energetik xususiyatlar va adsorbentlarning kristallokimyoviy tuzilishi o'rtasidagi korrelyatsiya aniqlangan va birinchi marta benzol, orto-, meta- va para-ksilollarning nanostrukturali g'ovaklarda ion-molekulyar komplekslar hosil bo'lish mexanizmi batafsil tasvirlangan.

3. BaY seolitidagi benzol uchun: Molekulyar elakda benzolning adsorbsion issiqliklari to'liq shaklida bo'lib, har bir bosqichda adsorbsion ion molekulyar

komplekslari  $(C_6H_6)/Ba^{2+}$  ( $n=1-5$ ) hosil bo'ladi. Sorbsiya jarayonining boshlang'ich bosqichida  $Ba^{2+}$  ionlari olti kislorodli prizmalardan (SI) va sodalit bo'shliqlaridan (SI') superbo'shliqlarga migratsiya qiladi va dastlab SII va SIII pozitsiyalarida joylashadi. Molekulyar elak matritsasidagi benzol molekulasini harakati ancha susayadi (suyuqlik holatdagi suv entropiyasidan  $-46,27 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  past). Adsorbsiyaning kinetikasi kichik to'ldirgichlarda sekin bo'lib, adsorbsion muvozanatga erishish vaqti 6 soatgacha davom etadi.

4. BaY va BaNaY seolitlaridagi para-ksilol uchun: Para-ksilolning BaY dagi dastlabki to'ldirishlardagi adsorbsiya issiqligi  $150 \text{ kJ/mol}$  ni tashkil qiladi, bu SIII holatdagi kationlarga para-ksilolning adsorbsiyasiga to'g'ri keladi. Adsorbsiyaning differensial issiqliklari para-ksilol va Ba kationlar bilan mono- va dimerik komplekslar hosil qiluvchi 5 ta fragmentga ega. BaNaY seolitida adsorbsiyaning differensial issiqliklari  $Na^+$  va  $Ba^{2+}$  kationlari bilan SIII' va SII pozitsiyalarida mono va dimer komplekslar hosil qilishga mos keladi. Tizimlarda muvozanati butun to'ldirish maydonida juda sekin o'rnatildi.

5. BaY va BaNaY seolitida orto-ksilol uchun: orto-ksilolning adsorbsion issiqliklari to'lqin shaklida bo'lib, har bir to'lqin  $(orto-ksilol)_n/Ba^{2+}$  ion-molekulyar komplekslarini hosil qilishga mos keladi. Sorbsiya jarayonining boshlang'ich bosqichida  $Ba^{2+}$  ionlari olti kislorodli prizmalardan (SI) va sodalit bo'shliqlaridan (SI') superbo'shliqlarga migratsiya qilib, SII pozitsiyasini egallaydi. Yuqori to'ldirilish darajalarida  $Ba^{2+}$  SII pozitsiyasidan SIII' pozitsiyasiga migratsiya qiladi va  $(orto-ksilol)/Ba^{2+}$  komplekslarini hosil qiladi. BaY va BaNaY kichik to'ldirishlarda adsorbsiyaning kinetikasi sekin bo'lib, 12 soatgacha davom etadi, katta to'ldirishlarda esa bu vaqt 3 soatgacha qisqaradi.

6. BaY va BaNaY seolitida meta-ksilol uchun: Meta-ksilolning BaY da dastlabki to'ldirilish darajasidagi adsorbsion issiqligi  $292,27 \text{ kJ/mol}$  ni tashkil etadi, bu meta-ksilolning BaIII' pozitsiyasidagi kationlarga adsorbsiyasiga mos keladi. Adsorbsiyaning differensial issiqligi 4 ta fragmentga ega bo'lib, ular meta-ksilolning BaIII' va BaII pozitsiyalaridagi BaNaY seolitida meta-ksilol uchun: Meta-ksilolning dastlabki to'ldirilish darajasida adsorbsion issiqligi  $300 \text{ kJ/mol}$  ga yetadi. Entropiya qiymati  $780 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$  ni tashkil etadi, bu seolitning faol markazlari bilan adsorbatning kuchli kimyoviy adsorbsiyasini ko'rsatadi. Seolit matritsasida meta-ksilolning harakatchanligi suyuqlikdagi harakatchanligidan past bo'ladi.

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

---

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

**ДАВЛАТОВА ОДИНА ЗОКИРЖОНОВНА**

**«ЭНЕРГЕТИКА АДСОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ ТИПА ФОЖАЗИТ»**

**02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия**

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

**Наманган – 2025**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована под номером B2024.4.PhD/K856 Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан.

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

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

**Научный руководитель:**

**Рахматкариева Фируза Гайратовна**  
доктор химических наук, старший научный сотрудник

**Официальные оппоненты:**

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

**Кулдашева Шахноза Абдулазизовна**  
доктор химических наук, профессор

**Ведущая организация:**  
институт

**Ташкентский химико-технологический**

Защита состоится «18» январь 2025г. В 14<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета DSc.03/29.08.2023.К/Т.66.02 при Наманганском инженерно-технологическом институте (адрес: 160115, г.Наманган, ул. Касансай, 7. Тел.: (69) 228-76-75; факс: (69) 228-76-71; e-mail: [niei\\_info@edu.uz](mailto:niei_info@edu.uz)), Наманганский инженерно-технологический институт, 3 корпус, 1 этаж, комната ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Наманганского инженерно-технологического института (Зарегистрирован под номером № 346). (Адрес: 160115, г. Наманган, улица Косонсой, 7. Тел.: (69) 225-10-07).

Автореферат диссертации распространен «4» январь 2025 года  
(реестр протокола рассылки № 2 от «4» январь 2025 года



**О.К.Эргашев**

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

**Д.Ш.Шеркузиев**

Учредительный секретарь научного совета  
по присуждению ученой степени, д.т.н., проф.

**И.Д.Эшметов**

Заместитель председателя Научного семинара при  
научном совете по присуждению  
ученой степени, д.т.н., проф.

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

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире одним из важных вопросов является использование качественных каталитических сорбентов и катализаторов при дегидрировании, деароматизации и десульфидизации бензиновых фракций нефтепродуктов. При очистке ароматических углеводородов из нефтепродуктов рекомендуется использовать синтетические цеолиты Y-типа с микропористыми каталитическими свойствами, обладающие высокими сорбционными свойствами. В частности, с каждым годом увеличивается спрос на адсорбенты с длительным сроком службы, возможностью десорбции и повторного использования. Важно определить методы синтеза импортных адсорбентов-заменителей с высоким объемом сорбции из местного сырья, изучить их сорбционные свойства и на основе полученных результатов добиться научных и практических инноваций.

Сегодня в мире ведутся научно-исследовательские работы по разработке технологии получения синтетических адсорбентов с высокими сорбционными свойствами, проявляющих как адсорбционные, так и каталитические свойства, и по описанию механизмов их сорбционного процесса. В связи с этим определить химический состав сырья для получения доступных в настоящее время синтетических микропористых цеолитов; периодичность эксплуатации полученных микропористых адсорбентов; образование взаимных р-комплексов ароматических соединений с катионами металлов; описание полной термодинамической и термической кинетики адсорбированного бензола и его гомологичных молекул; особое внимание уделено получению синтетических цеолитов, обладающих высокими сорбционными и каталитическими свойствами.

В нашей стране достигаются положительные научные и практические результаты с развитием химической промышленности, что способствует бурному развитию нефтегазохимической отрасли. В зависимости от типа производств создаются и увеличиваются мощности по выпуску новой продукции, что приводит к расширению ассортимента и объема конкурентоспособной продукции. В частности, достигаются научные и практические результаты по получению синтетических микропористых адсорбентов с высокими сорбционными и каталитическими свойствами и полному изучению их адсорбционных свойств. Третье направление стратегии развития Нового Узбекистана, направленное на дальнейшее развитие Республики Узбекистан, определено как задачи «Внедрение рыночных механизмов в сфере поставок природного газа с гарантиями социальной защиты путем ускорения трансформационных процессов в нефтегазовой сфере»<sup>2</sup>. В связи с этим получение микропористых адсорбентов с высокими

---

<sup>2</sup>Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года УП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

сорбционными и каталитическими свойствами сегодня приобретает большое значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Приказе Президента Республики Узбекистан Постановление № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», направленное на дальнейшее развитие Республики Узбекистан Постановление № ПП-388 от 10 октября 2022 года "Об утверждении целевой программы стратегического развития химической и газохимической промышленности"; Постановление Кабинета Министров №753 от 15 декабря 2021 года "О создании инновационного научно-производственного и образовательного кластера для химической промышленности"; Постановление № ПП-309 от 7 июля 2022 года "О создании образовательного и производственного кластера в нефтегазовой отрасли направленное на дальнейшее развитие Республики Узбекистан а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

**Степень изученности проблемы.** По данным, полученным в научной литературе, в проводимых в мире научно-исследовательских работах широко освещены работы по изучению адсорбционных свойств цеолитов методами рентгеноструктурного, нейтронного и инхротронного спектроскопического анализа.

Зарубежные ученые (Б.Ф.Ментцен, Б.Бодденберг и О.П.Беллат) приводят данные, полученные методом адсорбционной калориметрии. Н.Н. Авгуль, А.В. Киселев, Я.В. Мирский, М.В. Сердобов опубликовали данные исследований по дифференциальным теплотам адсорбции воды, ограниченной лишь умеренным заполнением. В Узбекистане проф. А.А. Азамходжаев, С.С. Хамраев, С.З. Муминов и Акбаров Х.И. Магбен исследовал

В Узбекистане А.А. Агзамходжаев, С.С. Хамраев, С.З. Моминов, И.Д. Эшметов, Д.С. Салиханова, Ш.А. Кулдашева к ангрениским углям и глинистым минералам, Х.И. Акбаров, А.Ю. Яркуловы исследовали адсорбцию различных молекул на гибридных нанокompозитах полимер-кремнезем в вакуумной магбеновой установке. В нашей стране к.ф.н., профессор Г.У. Под руководством Рахматкариева была создана научная школа, представителями которой были Ф.Г. Цеолиты А, X, Y и LSX, глинистые минералы, аэросил, мусковит Рахматкариевой, О.К.Эргашева, Х.Н.Бахронова, Э.Б.Абдурахмонова, Д.Джумаева, Ю.Ю.Якубова, Г.А.Долиева, Т.Д.Абдулхаева, М.К.Кокхарова и других, микрокалориметрическая высоковакуумная адсорбция силикалита, рутила и других адсорбентов проведен большой объем исследований для полного выяснения механизма адсорбционных процессов в устройстве.

В данном исследовании мы использовали цеолиты ВаУ и ВаNaУ, синтезированные гидротермическим методом профессором Ж. Патараном из Эльзасского университета (Франция). Поскольку мы первыми изучили эти адсорбенты, полученные результаты являются беспрецедентными и освещают фундаментальные проблемы.

**Связь диссертационного исследования тематическим планом научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках Института общей и неорганической химии по фундаментальным проектам: ФА-Ф7-Т167 на тему: «Молекулярно-структурные и термодинамические исследования сорбционных процессов в цеолитах типа У и Х, как основа инновационного подхода к локализации производства сорбентов очистки природного газа», ЕФ7-ФА-0-11832 на тему: «Энергетика, структура и локализация ион-молекулярных комплексов в молекулярном сите ВаУ».

**Целью исследования** является определение энергетики, структуры и локализации ионно-молекулярных кластеров в синтетических цеолитах ВаУ и ВаNaУ с использованием высокоточной адсорбционной калориметрической установки.

**Задачи исследования:** определение изотерм, дифференциальных тепловых, энтропийных и термодинамических временных характеристик адсорбции молекул бензола, о-ксилола, п-ксилола и м-ксилола в катионных цеолитах  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  У-типа;

исследование изотерм адсорбции молекул бензола, о-ксилола, п-ксилола и м-ксилола в катионных цеолитах  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  У-типа и описание их уравнениями двух- и трех состояний, связанными с теорией объемного насыщения микропор;

анализ структуры адсорбированных катионных цеолитов У-типа  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  молекул бензола, о-ксилола, п-ксилола и м-ксилола;

образование ионно-молекулярных комплексов, образующихся при адсорбции молекул бензола, о-ксилола, п-ксилола и м-ксилола в катионных цеолитах  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  У-типа, и идентификация систем адсорбент-адсорбат;

определение периодичности сорбционной эксплуатации катионных цеолитов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  У-типа и исследование адсорбционных способностей.

**Объектами исследования** являются молекулярные сита ВаУ (состав элементарной ячейки:  $\text{Ba}_{28}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$ ), ВаNaУ (состав элементарной ячейки:  $\text{Ba}_{20}\text{Na}_{16}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$ ), а также бензол ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), пара-, мета-, орто-ксилол ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ ).

**Предметом исследования** являются молекулярный механизм адсорбции, закономерности адсорбции, а также определение расположения и состояния ион-молекулярных комплексов в матрице изучаемых цеолитов.

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

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые микрокалориметрическим методом определены точные изотермы адсорбции и полное термодинамическое описание адсорбции молекул бензола, орто-, мета-, пара-ксилолов на цеолитах ВаУ и ВаNaУ;

в цеолитах ВаУ теплота адсорбции бензола снижается до пикового вида с волнообразными ступенями, при этом установлено, что на каждой стадии образуются бензольные р-комплексы;

при адсорбции молекул пара-, мета-, ортоксилола и бензола в цеолитах ВаУ и ВаNaУ доказана миграция катионов  $Ba^{2+}$  и  $Na^+$  из пространств содалита и шестикольцевых гексагональных призм в суперпространство.

энтропия адсорбции молекул пара-, мета-, орто-ксилола и бензола с катионами  $Ba^{2+}$  и  $Na^+$  в пространстве SII цеолитов ВаУ и ВаNaУ ниже значения энтропии стандартного состояния молекул адсорбатов ( $(C_6H_6)_n/Me_n^+$  и  $(C_6H_6CH_3)_n/Me_n^+$ ) указывает на образование ионно-молекулярных комплексов. Также установлено, что молекулы пара-, мета-, ортоксилола и бензола прочно адсорбируются на матрице цеолитов ВаУ и ВаNaУ;

на основе теоретических уравнений объемного насыщения двух- и трехуровневых микропор описаны изотермы адсорбции молекул пара-, мета-, орто-ксилола и бензола в цеолитах с катионами  $Ba^{2+}$  и  $Na^+$  У-типа.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

на основании основных термодинамических характеристик адсорбции молекул бензола, о-ксилола, п-ксилола и м-ксилола на катионных цеолитах  $Na^+$  и  $Ba^{2+}$  У-типа установлена возможность синтеза микропористых сорбентов с высоким сорбционным объемом из местного сырья на основе результаты изотермы, энтальпии, дифференциальной молярной энтропии и времени теплового равновесия;

на ООО «Ферганский нефтеперерабатывающий завод» обоснована возможность извлечения микроразмерных ароматических соединений из нефтепродуктов путем адсорбции соединений.

**Достоверность результатов исследования** подтверждена лабораторно-экспериментальными испытаниями с использованием химических (элементарный, гравиметрический) и физико-химических методов анализа, включая калориметрические измерения, инфракрасную спектроскопию, дифференциальный термокинетический анализ, ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и атомно-абсорбционную спектроскопию (ААС), а также соответствующие экспериментально-испытательные методы.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследований основана на развитии теоретических знаний о физико-химической адсорбции, а результаты, полученные с помощью специальной высоковакуумной адсорбционной установки с высокой точностью, являются основой для адсорбции молекул п-ксилола и м-ксилола. полное определение термодинамических функций.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что, изучая полные адсорбционные механизмы и формирование ионно-

молекулярных комплексов молекул адсорбата с катионами на активных центрах в процессе поглощения ароматических соединений различных размеров (в газовой и жидкой фазах) цеолитами типа Y с катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  от начального до предельного давления, можно способствовать разработке новых видов микропористых эффективных адсорбентов для промышленных процессов, выделению целевых компонентов из сырья, охране окружающей среды, а также развитию инновационных решений в химико-технологической отрасли. Кроме того, данные результаты могут быть использованы в специальных курсах по физической, коллоидной и медицинской химии для магистрантов вузов.

**Внедрение результатов исследований.** На основании полученных научных результатов по основным термодинамическим характеристикам ( $\Delta N$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$ ) адсорбции цеолита с помощью высоковакуумной адсорбционной калориметрической установки:

аналоги цеолитов А и Y-типа для очистки нефтепродуктов от молекул ароматических углеводородных соединений включены в «Перечень перспективных разработок для реализации в 2025-2026 годах» ООО «Фергона НКИЗ» (ООО «Фергона НКИЗ» от 16 апреля, 2023 02-03-01/111 - номер ссылки). В результате стало возможным очищать молекулы воды в бензине и дизельном топливе.

Катионные аналоги цеолитов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  Y-типа для очистки нефтепродуктов от дополнительных ароматических соединений при нефтепереработке включены в «Перечень перспективных разработок для внедрения в 2025-2026 годах» ООО «Фергона НКИЗ» (ООО «Фергона НКИЗ», от 16 апреля 2023 г № 02-03-01/111 ссылка). В результате удалось очистить масло от молекул ароматических соединений (бензола, о-ксилола, п-ксилола и м-ксилола).

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследований обсуждались на 2 международных и 4 национальных научных конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** Всего по теме диссертации опубликовано 19 научных статей, из них 6 опубликованы в научных изданиях, в том числе 4 в республиканских журналах, 2 в журналах стран СНГ для публикации основных научных результатов докторских диссертаций. ВАК РУз в рекомендуемых научных журналах. Также 9 тезиса опубликованы на научно-практических конференциях.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 119 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во введении обоснована актуальность и востребованность проведенного исследование, характеризуется цели и задачи, методы исследования, объект и предмет, излагается соответствие направлениям развития науки и техники

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

В первой главе диссертации **«Физико-химические адсорбционные свойства модифицированных фожазитов нового поколения типа Y»** представлены строение и центры адсорбции цеолитов типа фожазита. Также представлена краткая описание строения цеолитов ВаY и ВаNaY, термокинетические свойства адсорбированной воды в цеолите ВаY, а также информация по исследованиям зарубежных и отечественных ученых.

Вторая глава диссертации, озаглавленная **«Физические и коллоидно-химические методы исследования и измерения адсорбции, их современный анализ»** приведены сведения о работе универсальных адсорбционно-микрокалориметрических приборов, используемых при теоретическом расчете полученных результатов. Кроме того, в этой главе представлены экспериментальные методы определения теплоты адсорбции, методы измерения величин адсорбции, анализ результатов инфракрасного спектрального анализа и ядерного магнитно-резонансного анализа состояния адсорбированной воды в цеолитах, а также изучаются сведения об объектах.

В третьей главе диссертации на тему **«Адсорбция бензол и пара -, орто, мета-ксилолов в ВаY»** приведены калориметрические измерения изотерма, дифференциальных теплот, энтропии адсорбции и время установления адсорбционного равновесия бензола и ксилолов в молекулярном сите ВаY, и сравнении термодинамических измерений адсорбции воды и бензола в ВаY.

**Изотерма, дифференциальные теплоты, энтропия и термокинетика адсорбции бензола в цеолите ВаY.** Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите ВаY при 303К представлены в соответствии с рисунком 1(а). Дифференциальные теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) измеряли при помощи высокоточной адсорбционно-калориметрической установки.

Кривая  $Q_d$  имеет сложный волнообразный вид, отражающий стехиометрическое соотношение между числом однородных центров адсорбции и адсорбированными молекулами на каждом из 7 фрагментов.

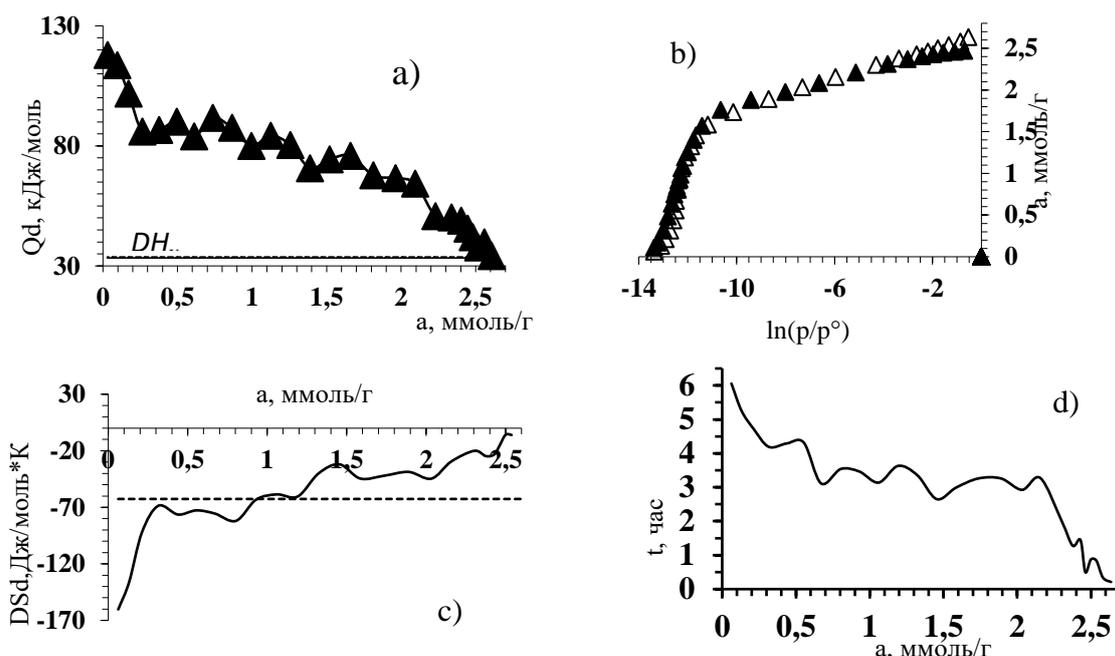
Первый высокоэнергетический фрагмент (117,89–86 кДж/моль) соответствует адсорбции бензола на катионах ВаIII' с координационной ненасыщенностью. Остальные шесть фрагментов характеризуются плавным снижением теплоты адсорбции и образованием мономерных комплексов  $C_6H_6/Va$  на катионах ВаIII' и ВаII цеолита ВаY. Катионы Ва покидают позиции в шестичленных кислородных призмах и содалитовых полостях (ВаI, ВаI') и мигрируют в суперполости.

На завершающей стадии (4.26–4.89  $C_6H_6/э.я.$ ) вторая молекула бензола присоединяется к мономерному комплексу, формируя  $(C_6H_6)_2/VaIII'$ . Всего цеолит ВаY способен вместить до 5 молекул  $C_6H_6$ .

На рисунке 1b представлена изотерма адсорбции бензола ( $C_6H_6$ ) на цеолите ВаУ, описываемая уравнением трёхкомпонентным теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ):

$$a = 1,686 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{31,72} \right)^{20} \right] + 0,79 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{20,21} \right)^2 \right] + 0,221 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{3,79} \right)^1 \right]$$

где:  $a$  — количество адсорбированного вещества, выраженное в моль/г;  $A = RT \ln(P^0/P)$  — работа переноса 1 ммоль газа из состояния с давлением  $P^0$  в равновесную газовую фазу с давлением  $P$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура.



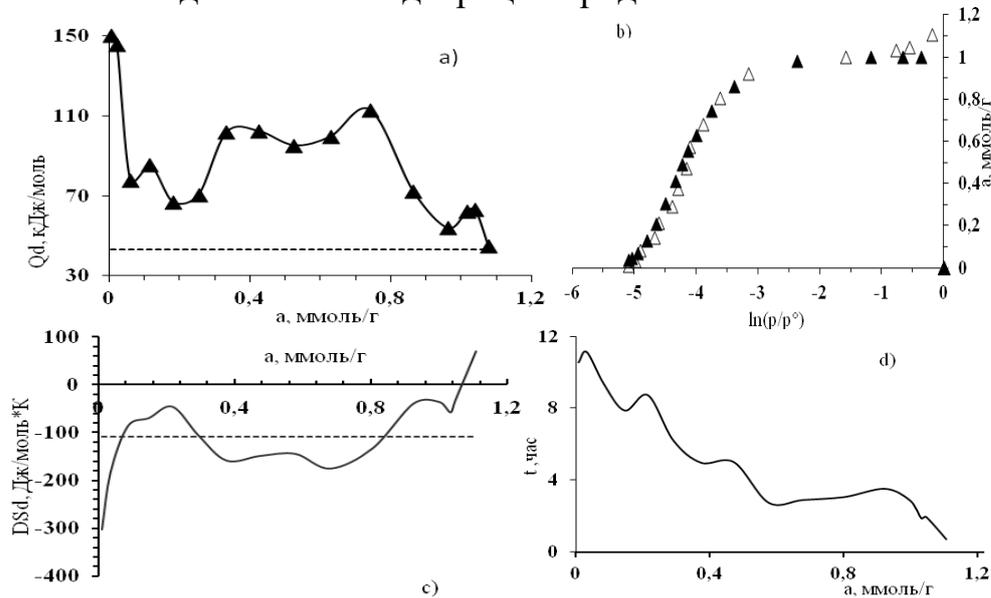
**Рис.1.** Дифференциальные теплоты (а), изотермы (b) и энтропии (с), времени установления адсорбционного равновесия (d) адсорбции бензол в молекулярном сайте ВаУ при 303 К.

Используя прецизионные значения изотермы и дифференциальных теплот адсорбции, рассчитали дифференциальную мольную энтропию адсорбции ( $\Delta S_d$ ) (рис 1c). Энтропия адсорбции отложена от энтропии жидкого  $C_6H_6$  при измеряемой температуре. Вся кривая расположена ниже уровня энтропии жидкого бензола. При малых заполнениях  $\Delta S_d$  поднимается от минимального значения (-160 Дж/К·моль) до -70 Дж/К·моль при адсорбции 0.60  $C_6H_6/(1/8)$  э.я. Далее наблюдается рост кривой до -6 Дж/К·моль при адсорбции 4.85  $C_6H_6/(1/8)$  э.я. Дифференциальная и интегральная энтропия указывает на то, что подвижность бензола в матрице цеолита ВаУ сильно заторможена.

На рисунке 1d представлена кривая зависимости времени установления адсорбционного равновесия ( $\tau$ ) от адсорбции бензола в цеолите ВаУ. В первой секции кривая уменьшается, начиная от 6 часов проходит ряд максимумов в процессе адсорбции, при этом время меняется в интервале от 3 до 4 часов, а при завершении проходит минимум до 30 минут, затем вновь поднимается.

Надальнейшим таким образом выявлено параметры адсорбции п-,о-,м-ксилолов.

**Изотерма, дифференциальные теплоты, энтропия и термокинетика адсорбции пара-ксилола в цеолите ВаУ.** На рисунке 2а дифференциальные тепловыделения адсорбции параксилола представлены в виде волнообразной кривой  $Q_d$ , разделённой на 5 фрагментов: 0–0,06, 0,06–0,18, 0,18–0,52, 0,52–0,96 и 0,96–1,08 ммоль/г. Первый высокоэнергетический фрагмент (150–78 кДж/моль) связан с адсорбцией параксилола на катионах ВаIII' из-за ненасыщенности координации. Второй сегмент отражает адсорбцию на ВаII, защищённом атомами кислорода. На начальном этапе катионы Ва<sup>2+</sup> (3,5 Ва на долю 1/8 е.у.) покидают своё положение в шестичленном кислородном призмическом каркасе (ВаI) и содалитовой полости (ВаI') и перемещаются в суперполость, где в позициях ВаIII' и ВаII формируют мономерные комплексы р-ксилол/Ва. В дальнейшем адсорбция продолжается на катионах в  $\alpha$ -полости.



**Рис.2.** Дифференциальные теплоты (а), изотермы (b) и дифференциальные мольные энтропии (с), времени установления адсорбционного равновесия (d) адсорбции пара-ксилола в молекулярном сите ВаУ при 303 К.

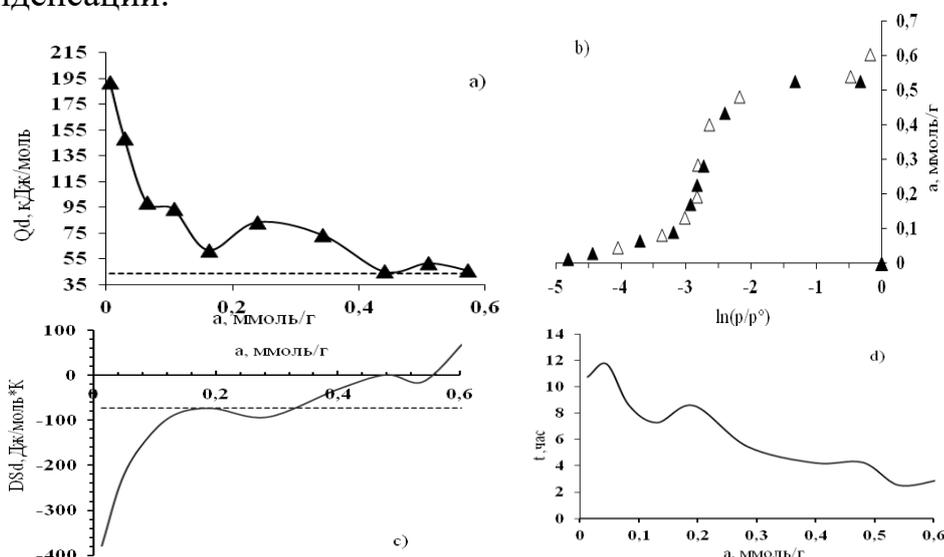
Изотерма адсорбции пара-ксилола на цеолите ВаУ, представленная на рисунке 2b, описывается трёхчленным уравнением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ):

$$a = 0,7 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{11,22} \right)^{20} \right] + 0,32 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{10,56} \right)^5 \right] + 0,15 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{1,46} \right)^1 \right]$$

Начальный этап ( $a < 0,22$  ммоль/га) В начальной стадии процесса адсорбции наблюдается увеличение энтропии от минимального значения  $-300$  Дж/К до  $-47$  Дж/Кмоль (2с-гасм). Этот рост связан с первичным заполнением наиболее энергетически активных центров цеолита, где молекулы пара-ксилола прочно фиксируются. Средняя стадия ( $0,22 \leq a \leq 0,37$  ммоль/г) После достижения пика кривая демонстрирует падение  $\Delta S_d$  до  $-159$  Дж/Кмоль.

Начальный этап ( $t=10-12$  часов) На первых стадиях адсорбции процесс протекает медленно, с увеличением времени до 12 часов (рис 2d). Это связано с первичной фиксацией молекул пара-ксилола на высокоэнергетических центрах цеолита, требующей значительных структурных изменений. Время установления равновесия варьируется в диапазоне от 3 до 4 часов, отражая миграцию катионов и их участие в формировании стабильных связей с молекулами адсорбата.

**Изотерма, дифференциальные теплоты, энтропия и термокинетика адсорбции орто-ксилола в цеолите ВаУ.** Дифференциальные теплоты адсорбции ортоксилола (3a) приведены на рис. Кривая имеет волнистый вид. Теплота адсорбционной кривой  $Q_d$  начинается с 192 кДж/моль и снижается до 99,28 кДж/моль при  $a=0,06$  ммоль/г. Затем она снизилась с 0,06 ммоль/г до 0,16 ммоль/г и с 99,28 до 62,10 кДж/моль, а затем с 0,16 ммоль/г до 0,44 ммоль/г. Снижается с 62,10 до 43,46 кДж/моль. Процесс адсорбции ортоксилола на цеолите ВаУ заканчивается небольшой волной на уровне теплоты конденсации.



**Рис.3.** Дифференциальные теплоты (а), изотермы (b) и дифференциальные мольные энтропии (с), времени установления адсорбционного равновесия (d) адсорбции орто-ксилола в молекулярном сите ВаУ при 303 К.

Изотерма адсорбции орто-ксилола (3b) в цеолите ВаУ удовлетворительно описывается трёхчленным уравнением теории объёмного заполнения микропор. При малых значениях заполнения изотерма адсорбции орто-ксилола имеет вогнутую форму до 0,19 ммоль/г. Затем кривая приобретает выпуклую форму и продолжает расти до 0,48 ммоль/г.

Изотерма адсорбции орто-ксилола в цеолите ВаУ удовлетворительно описывается трехчленным уравнением ТОЗМ (рис 3b):

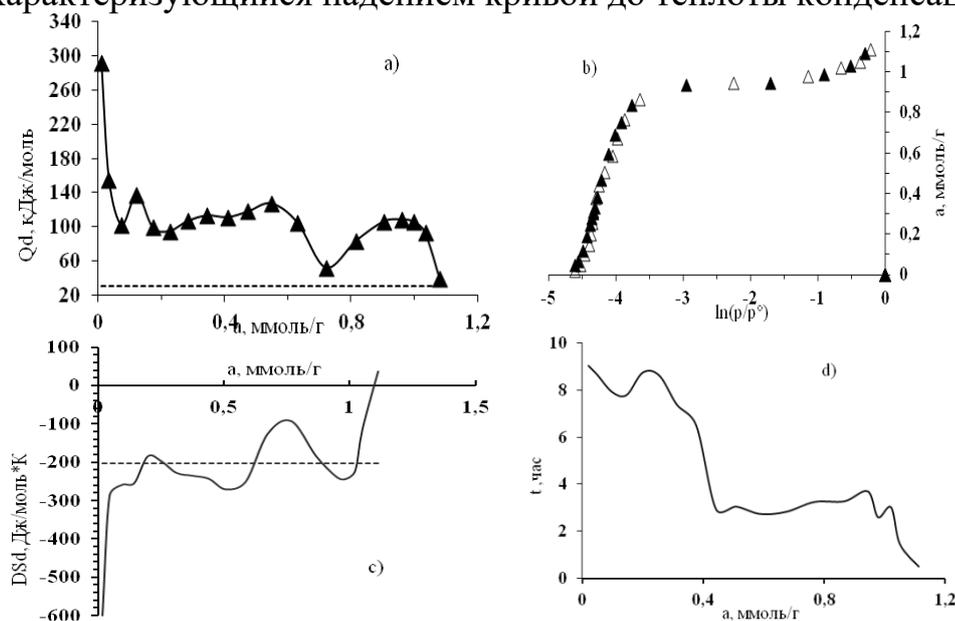
$$a = 0,093 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{10,92} \right)^7 \right] + 0,433 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{7,04} \right)^{10} \right] + 0,094 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{0,12} \right)^1 \right]$$

Начальный этап ( $a < 0,22$  ммоль/г) В начальной фазе адсорбции наблюдается рост энтропии от минимального значения  $-379$  Дж/К\*моль до  $-85$  Дж/К\*моль (3с-гasm). Это связано с размещением молекул орто-ксилола

на высокоэнергетических адсорбционных центрах цеолита, где их подвижность значительно ограничена. Средний этап ( $a=0,22-0,28$  ммоль/г) После достижения пика энтропия начинает снижаться, достигая значения  $-159$  Дж/К\*моль при заполнении  $0,28$  ммоль/г.

Процесс начинается с замедленного установления равновесия, где время ( $\tau$ ) составляет около 12 часов (рис 3d). По мере увеличения заполнения адсорбционных центров, кривая демонстрирует волнообразное снижение. На завершающем этапе адсорбции ( $a=2,88$  ммоль/г) время достигает минимального значения в 3 часа.

**Изотерма, дифференциальные теплоты, энтропия и термокинетика адсорбции мета-ксилола в цеолите ВаУ.** Дифференциальные теплоты адсорбции мета-ксилола представлены на рисунке 4а. Кривая имеет сложный волнообразный вид. Кривая теплоты адсорбции  $Q_d$  начинается с  $292,27$  кДж/моль и резко снижается до  $102,07$  кДж/моль при  $a=0,07$  ммоль/г. Затем поднимается образуя максимум от  $102,07$  до  $137,51$  кДж/моль и вновь снижается до  $95,13$  кДж/моль начиная от  $a=0,07$  ммоль/г до  $0,23$  ммоль/г. Дальнейшая теплота характеризуется волнообразным падением теплоты, образуя 3 фрагмента. 1 фрагмент - от  $95,13$  кДж/моль до  $111,21$  кДж/моль, 2 фрагмент - от  $111,21$  кДж/моль до  $52,02$  кДж/моль, 3 фрагмент - от  $52,02$  до  $39$  кДж/моль характеризующийся падением кривой до теплоты конденсации.



**Рис.4.** Дифференциальные теплоты (а), изотермы (b) и дифференциальные мольные энтропии (с), Время установления адсорбционного равновесия (d) адсорбции мета-ксилола в молекулярном сайте Ва при 303 К.

Первый высокоэнергетический фрагмент с  $292,27$  кДж/моль до  $102,07$  кДж/моль отнесен к адсорбции мета-ксилола на катионах ВаIII' в соответствии с координационной ненасыщенностью катионов в различных кристаллографических позициях, второй- на катионах ВаII более экранированных кислородными атомами. На этом этапе все катионы Ва ( $3,5$

Ва на 1/8 э.я.) участвуют в адсорбционном процессе с образованием мономерного комплекса мета-ксилол Ва<sup>+</sup> в позициях ВаIII' и SII.

Изотерма адсорбции мета-ксилола в цеолите ВаУ (рис.4b) удовлетворительно описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,679 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{10,89} \right)^{20} \right] + 0,265 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{10,72} \right)^{10} \right] + 0,204 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{1,59} \right)^1 \right]$$

Начальный этап ( $a < 0,2$  ммоль/г) На начальных стадиях адсорбции  $\Delta S_d$  возрастает от минимального значения  $-600$  Дж/К\*моль до  $-180$  Дж/К\*моль. Это указывает на размещение молекул мета-ксилола на наиболее энергетически выгодных адсорбционных центрах цеолита, где их подвижность существенно ограничена. Средний этап ( $0,2 \leq a \leq 0,5$  ммоль/г) После начального подъёма кривая демонстрирует снижение  $\Delta S_d$  до  $-260$  Дж/К\*моль при заполнении  $0,5$  ммоль/г.

При заполнении  $a=0,44$  ммоль/г процесс стабилизируется, и время установления адсорбционного равновесия уменьшается до **2 часов** (рис 4d). Это указывает на достижение состояния, при котором дальнейшие адсорбционные процессы протекают более равномерно.

Четвёртая глава диссертации под названием «Адсорбция бензола, орто-, мета-, пара-ксилолов в ВаNaУ» включает такие параметры адсорбции бензола и ксилолов на молекулярном сите ВаNaУ, как изотермы, дифференциальные теплоты, дифференциальные энтропии адсорбции и время установления адсорбционного равновесия.

**Изотерма, дифференциальные теплоты, энтропии и термокинетика адсорбции бензола в цеолите ВаNaУ.** Кривая  $Q_d$  имеет сложный волнистый вид (рис. 5a). Первый высокоэнергетический фрагмент находится в пределах от  $117,89$  кДж/моль до  $93,20$  кДж/моль и относится к адсорбции бензола на катионах в разных кристаллографических положениях по координационной ненасыщенности. На последующих стадиях количество теплоты уменьшается и на последней стадии резко не снижается до  $41,89$  КДж/моль. Катионы Ва мигрируют из шестичленных кислородных призм и пустот содалита, образуя комплексы бария с большим количеством молекул бензола.

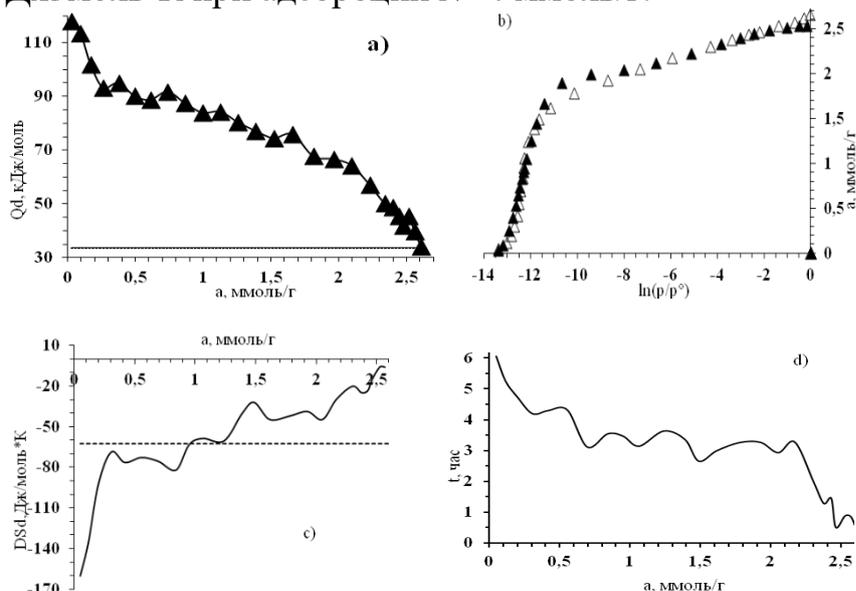
В небольших пломбах  $\Delta S_d$  возрастает от минимального значения ( $-160,24$  Дж/кмоль) до  $-62,62$  Дж/кмоль при величине адсорбции  $C_6H_6$   $0,95$  ммоль/г. Дифференциальная и интегральная энтропия показывают, что движение бензола в матрице цеолита ВаNaУ сильно уменьшено.

Изотерма адсорбции бензола в цеолите ВаNaУ (рис 5b) удовлетворительно описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 1,96 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{31,39} \right)^{20} \right] + 0,57 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{14,54} \right)^2 \right] + 0,13 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{2,7} \right)^1 \right]$$

Дифференциальная энтропия адсорбции бензола на цеолите ВаNaУ начинается с значения  $-90,7$  Дж/моль·К при величине адсорбции  $N=0,094$  ммоль/г (рис 5c). По мере увеличения адсорбции наблюдается постепенный рост энтропии, которая достигает уровня  $-47,4$  Дж/моль·К. После этого кривая

энтропии изменяет свой характер, демонстрируя ступенчатое снижение и достигая  $-72,9$  Дж/моль·К при адсорбции  $N=4$  ммоль/г.



**Рис.5.** Дифференциальные теплоты (а), изотермы (б) и дифференциальные мольные энтропии (с), Время установления адсорбционного равновесия (д) адсорбции бензол в молекулярном сите ВаНаУ при 303 К.

Начальное равновесное время адсорбции бензола на цеолите ВаНаУ составило 5,5 часа (рис 5д). Общая продолжительность адсорбционного процесса достигала 12 часов. Кривая термокинетики имеет полиэкстремальный характер. Наиболее медленный этап процесса ( $\tau$  от 5,5 до 4,3 часов) относится к первой секции, где формируются  $\pi$ -комплексы бензола с катионами  $Na^+$  в позиции SIII. Замедление кинетики на этом этапе связано с миграцией катионов из содалитовых полостей в суперполости, что является активированным процессом.

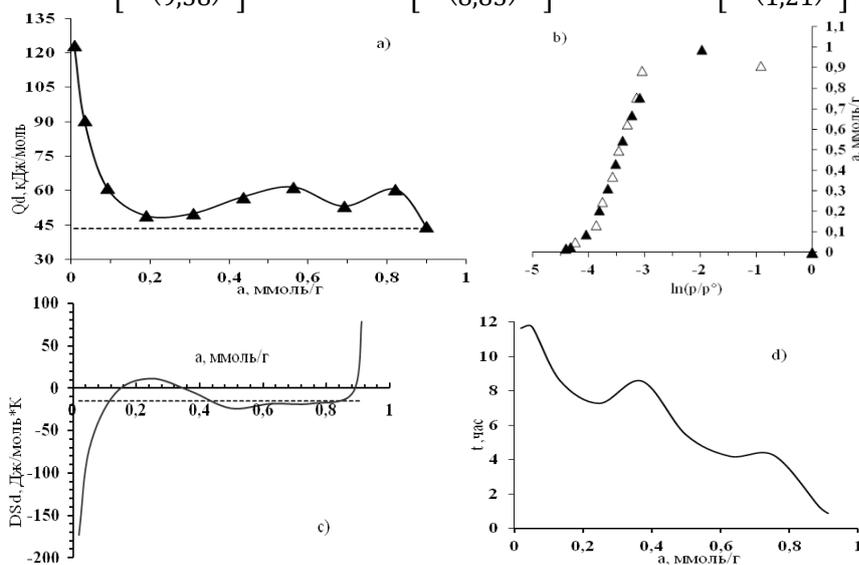
**Изотерма, дифференциальные теплоты, энтропии и термокинетика адсорбции орто-ксилола в цеолите ВаНаУ.** Процесс адсорбции ортоксилола на цеолите ВаНаУ характеризуется рядом термодинамических и кинетических факторов.

Из графика дифференциальную теплоту можно определить следующую информацию: При малых значениях  $\alpha$  (в диапазоне 0-0,2 ммоль/г) дифференциальная теплота адсорбции очень велика ( $Q_d \sim 120$  кДж/моль). Это свидетельствует о химической адсорбции адсорбата активными центрами цеолита (катионами, кислотными центрами). При средних значениях  $\alpha$  (в диапазоне 0,2-0,6 ммоль/г) дифференциальная теплота адсорбции снижается и достигает примерно 50-60 кДж/моль.

Это означает, что физическая адсорбция адсорбата на микропорах является доминирующей. При высоких значениях  $\alpha$  (свыше 0,6 ммоль/г) дифференциальная теплота адсорбции еще больше снижается и остается около 40 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что адсорбат достиг уровня насыщения поверхности и происходит монослойная адсорбция.

Изотерма адсорбции ортаа-ксилола в цеолите BaNaY (рис.6b) удовлетворительно описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,47 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{9,38} \right)^7 \right] + 0,523 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{8,83} \right)^{10} \right] + 0,094 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{1,21} \right)^1 \right]$$



**Рис.6.** Дифференциальные теплоты (а), изотермы (b) и дифференциальные мольные энтропии (с), Время установления адсорбционного равновесия (d) адсорбции орто-ксилола в молекулярном сите BaNaY при 303 К.

График энтропии ( $\Delta S$ ): При малых величинах адсорбции ( $a < 0,2$  ммоль/г) энтропия резко снижается (рис 6с). Это свидетельствует о сильной химической адсорбции молекул адсорбата активными центрами цеолита (катионами, кислотными центрами). В области средней адсорбции ( $0,2$  ммоль/г  $< a < 0,6$  ммоль/г) энтропия снижается медленнее.

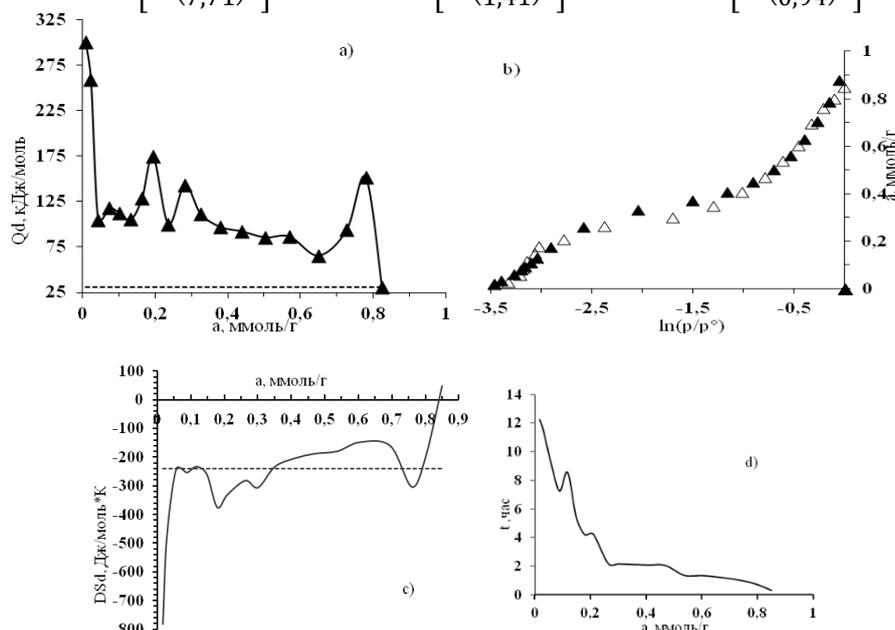
График времени равновесия: при небольших количествах адсорбции ( $a < 0,2$  ммоль/г) время равновесия очень короткое (в секундах) (рис 6d). Это означает быстрое формирование равновесия за счет сильной химической адсорбции. В диапазоне средней адсорбции ( $0,2$  ммоль/г  $< a < 0,6$  ммоль/г) время равновесия больше (в минутах).

**Изотерма, дифференциальные теплоты, энтропии и термокинетика адсорбции мета-ксилола в цеолите BaNaY.** Изменение дифференциальной теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) за счет адсорбции мета-ксилола на цеолите BaNaY выглядит следующим образом (рис 7а): при малых количествах адсорбции ( $a < 0,2$  ммоль/г)  $Q_d$  очень высока (около 300 кДж/моль). Это представляет собой сильную химическую адсорбцию молекул адсорбата активными центрами цеолита (катионами, кислотными центрами). В диапазоне средней адсорбции ( $0,2$  ммоль/г  $< a < 0,6$  ммоль/г) значения  $Q_d$  снижаются в пределах 120-150 кДж/моль.

Это свидетельствует о преобладании процессов физической адсорбции адсорбата на участках микропор цеолита. При больших величинах адсорбции ( $a > 0,6$  ммоль/г) значения  $Q_d$  падают примерно до 40-50 кДж/моль. Это подтверждает переход адсорбата к монослойной адсорбции.

Изотерма адсорбции мета-ксилола в цеолите BaNaY (рис.7b) удовлетворительно описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,33 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{7,71} \right)^8 \right] + 0,608 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{1,41} \right)^1 \right] + 0,064 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{0,94} \right)^3 \right]$$

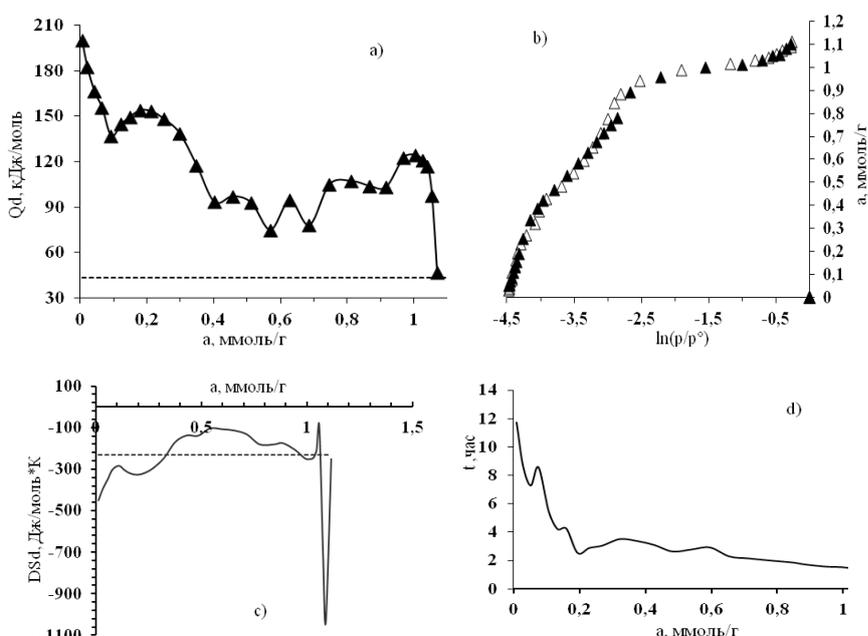


**Рис.7.** Дифференциальные теплоты (а), изотермы (b) и дифференциальные мольные энтропии (с), Время установления адсорбционного равновесия (d) адсорбции мета-ксилола в молекулярном сайте BaNaY при 303 К.

Согласно графику, при увеличении величины адсорбции от 0 ммоль/г до 0,2 ммоль/г энтропия достигает минимального значения  $-780$  Дж/моль\*К, что свидетельствует о сильной ориентации молекул адсорбата на поверхности цеолита (*7c-gasm*). В диапазоне адсорбции от 0,2 ммоль/г, до 0,733 ммоль/г наблюдается увеличение энтропии от 380 Дж/моль\*К до 300 Дж/моль\*К.

На начальном этапе процесса адсорбции (величина адсорбции находится в пределах от 0 до 0,1 ммоль/г) время равновесия  $t$  очень велико, примерно до 12 часов (рис 7d). Это означает, что исходные молекулы имеют сильное взаимодействие с поверхностью цеолита (за счет взаимодействия с катионами  $Ba^{2+}$  и  $Na^+$ ), и для их осаждения требуется больше времени.

**Изотерма, дифференциальные теплоты, энтропии и термокинетика адсорбции пара-ксилола в цеолите BaNaY.** Динамика изменения значений теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) по  $\alpha$ : в интервале  $0 < \alpha < 0,2$   $Q_d$  остается практически неизменной, что свидетельствует о близости поверхности адсорбента к насыщению. Резкое уменьшение  $Q_d$  в интервале  $0,2 < \alpha < 0,4$  связано с уменьшением количества свободных центров на поверхности адсорбента. Относительная стабильность  $Q_d$  в интервале  $0,4 < \alpha < 0,8$  отражает одинаковую активность различных адсорбционных центров на поверхности адсорбента. Дальнейшее уменьшение  $Q_d$  в интервале  $0,8 < \alpha < 1$  свидетельствует о значительном уменьшении количества доступных адсорбционных центров на поверхности адсорбента.



**Рис.8.** Дифференциальные теплоты (а), изотермы (б) и дифференциальные мольные энтропии (с), Время установления адсорбционного равновесия (д) адсорбции пара-ксилола в молекулярном сите ВаNaУ при 303 К.

Изотерма адсорбции пара-ксилола в цеолите ВаNaУ (рис.8б) удовлетворительно описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,384 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{10,97} \right)^{30} \right] + 0,633 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{8,40} \right)^5 \right] + 0,159 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{0,91} \right)^1 \right]$$

По графическим данным можно наблюдать следующее: при малых значениях  $a$  (от -400 до -1200 Дж/моль·К) снижение энтропии велико. Это представляет собой сильную адсорбцию адсорбата в микропорах цеолита. При средних значениях  $a$  (около -200 Дж/моль·К) снижение энтропии происходит медленнее.

При малых значениях  $a$  (в диапазоне 0,1 – 0,4 ммоль/г) время равновесия очень короткое (рис 8д). Это означает, что адсорбат быстро и прочно адсорбируется в микропорах цеолита. При средних значениях  $a$  (между 0,4 и 0,7 ммоль/г) время равновесия значительно больше.

## ВЫВОДЫ

Основными научными и практическими результатами диссертационной работы являются:

1. Впервые определены полные термодинамические свойства адсорбции бензола, орто-, мета- и пара-ксилолов на молекулярных ситах ВаУ. Эти данные были сведены в таблицы и представлены в виде физико-химических констант изучаемых систем.

2. Установлена корреляция между адсорбционно-энергетическими свойствами и кристаллохимической структурой адсорбентов, а также впервые подробно описан механизм образования ионно-молекулярных комплексов бензола, орто-, мета- и пара-ксилолов в наноструктурированных порах.

3. Для бензола в цеолите ВаУ: тепловые эффекты адсорбции бензола в молекулярном сите имеют волнообразную форму, причём на каждом этапе

образуются адсорбционные ионно-молекулярные комплексы  $(C_6H_6)/Ba^{2+}$  ( $n=1-5$ ). На начальной стадии процесса сорбции ионы  $Ba^{2+}$  мигрируют из шестикислородных призм (SI) и содалитных полостей (SI') в суперполости, первоначально занимая позиции SII и SIII'. Движение молекул бензола в матрице молекулярного сита значительно замедляется (на 46,27 Дж/моль·К ниже по сравнению с энтропией воды в жидком состоянии). Кинетика адсорбции при малых заполнениях идёт медленно, и время установления адсорбционного равновесия достигает 6 часов.

4. Для пара-ксилола в цеолитах ВаУ и ВаNaУ: при начальных стадиях заполнения адсорбционная теплота пара-ксилола в ВаУ достигает 150 кДж/моль, что соответствует адсорбции пара-ксилола на катионы, находящиеся в положении SIII'. Дифференциальные тепловые эффекты адсорбции имеют 5 фрагментов, отражающих образование моно- и димерных комплексов пара-ксилола с катионами Ва. В цеолите ВаNaУ дифференциальные тепловые эффекты адсорбции соответствуют формированию моно- и димерных комплексов с катионами  $Na^+$  и  $Ba^{2+}$  в позициях SIII' и SII. Во всех рассмотренных системах равновесие устанавливалось очень медленно на всём диапазоне заполнения.

5. Для орто-ксилола в цеолитах ВаУ и ВаNaУ: теплота адсорбции орто-ксилола имеет волнообразный характер, и каждая волна соответствует образованию ионно-молекулярных комплексов  $(ортоксилол)_n/Ba^{2+}$ . На начальной стадии сорбционного процесса ионы  $Ba^{2+}$  мигрируют из шестикислородных призм (SI) и содалитных полостей (SI') в суперполость, занимая позицию SII. При высоких степенях заполнения ионы  $Ba^{2+}$  перемещаются из позиции SII в позицию SIII', образуя комплексы  $(ортоксилол)/Ba^{2+}$ . В цеолитах ВаУ и ВаNaУ кинетика адсорбции при малых заполнениях протекает медленно, достигая 12 часов, а при больших заполнениях это время сокращается до 3 часов.

6. Для мета-ксилола в цеолитах ВаУ и ВаNaУ: при начальной степени заполнения в цеолите ВаУ тепловой эффект адсорбции мета-ксилола составляет 292,27 кДж/моль, что соответствует адсорбции мета-ксилола на катионах, расположенных в позиции ВаIII'. Дифференциальная теплота адсорбции имеет 4 фрагмента, которые отражают взаимодействие мета-ксилола с катионами в позициях ВаIII' и ВаII. В цеолите ВаNaУ для мета-ксилола на начальной стадии заполнения тепловой эффект адсорбции достигает 300 кДж/моль. Значение энтропии равно 780 кДж/(моль·К), что указывает на сильную химическую адсорбцию адсорбата на активных центрах цеолита. Подвижность мета-ксилола в матрице цеолита ниже, чем в жидком состоянии.

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

---

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

**DAVLATOVA ODINA ZOKIRJONOVNA**

**ENERGY OF ADSORPTION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN  
MOLECULAR SIEVES OF THE FAUGAZITE TYPE**

**02.00.11 – Colloidal and Membrane Chemistry**

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

**Namangan-2025**

The topic of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation is registered under number B2024.4PhD/K856 of the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan.

Dissertation was carried out at Namangan Institute of Engineering and Technology and the Institute of General and Inorganic Chemistry.

The abstract of the dissertation is posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the scientific website [www.ionx.uz](http://www.ionx.uz) and on the website of «ZiyoNet» Information and educational portal [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Research consultant:**

**Raxmatkariyeva Feruza**  
Doctor of Chemical Sciences,  
senior researcher

**Official Opponents:**

**Akbarov Xamdani**  
Doctor of Chemical Sciences, professor  
**Kuldasheva Shaxnoza**  
Doctor of Chemical Sciences, professor

**Leading organization:**

**Tashkent Institute of Chemical Technology**

Defense will take place on «18» January, 2025 y. At 14<sup>00</sup> o'clock at the meeting of scientific council DSc.03/29.08.2023. K/T.66.02 under Namangan engineering and technology institute. Address: 7, Kosonsoy Street, Namangan District, 160115, Namangan, tel.: (99869) 228-76-75, Fax: (99869) 228-76-71, e-mail: [niei\\_info@edu.uz](mailto:niei_info@edu.uz).

Dissertation can be reviewed at the Information-resource Centre at the Institute Namangan engineering and technology institute (registration number № 346). (Address: 7, Kosonsoy Street, 160115, Namangan, tel.: (99869) 228-76-75, Fax: (99869) 228-76-71)

Abstract of dissertation was mailed by 4<sup>th</sup> January, 2025 year  
(mailing report № 2, 4<sup>th</sup> January, 2025 year)



**O.K. Ergashev**  
Chairman of Scientific Council on Award of Scientific Degrees, Doctor of Chemical Sciences, prof.

**D.Sh. Sherkuziyev**  
Scientific Secretary of Scientific Council on Award of Scientific Degrees, Doctor of Technical Sciences, prof.

**I.D. Eshmetov**  
Deputy Chairman of the Scientific Seminar under the Scientific Council for Award of Academic Degrees, Doctor of Technical Sciences, prof.

## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**Purpose of the study:** The aim of the study is to identify the energy, structure and localization of ion-molecular clusters in synthetic Y-type zeolites using a high-precision adsorption calorimetric setup.

**The objects** of the study are molecular sieves BaY (unit cell composition:  $\text{Ba}_{28}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$ ), BaNaY (unit cell composition:  $\text{Ba}_{20}\text{Na}_{16}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$ );

**The scientific novelty of the study** is as follows:

for the first time, precise adsorption isotherms and a complete thermodynamic description of the adsorption of benzene, ortho-, meta-, and para-xylene molecules on BaY and BaNaY zeolites were determined using the microcalorimetric method;

in BaY zeolites, the heat of adsorption of benzene decreases to a peak with wave-like steps, and it has been established that at each stage benzene p-complexes are formed;

during the adsorption of para-, meta-, ortho-xylene and benzene molecules in BaY and BaNaY zeolites, the migration of  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Na}^{+}$  cations from the spaces of sodalite and six-ring hexagonal prisms into superspace was proven.

the adsorption entropy of para-, meta-, ortho-xylene and benzene molecules with  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Na}^{+}$  cations in the SII space of BaY and BaNaY zeolites is lower than the entropy value of the standard state of the adsorbate molecules ( $(\text{C}_6\text{H}_6)_n/\text{Me}_n^{+}$  and  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3)_n/\text{Me}_n^{+}$ ) indicating the formation of ion-molecular complexes. It was also established that para-, meta-, ortho-xylene and benzene molecules are strongly adsorbed on the matrix of BaY and BaNaY zeolites;

based on theoretical equations of volumetric saturation of two- and three-level micropores, adsorption isotherms of para-, meta-, ortho-xylene and benzene molecules in zeolites with  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Na}^{+}$  Y-type cations are described.

**Implementation of Research Results** Based on the scientific results obtained on the basic thermodynamic characteristics of zeolite adsorption ( $\Delta N$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta S$ ) using a high-vacuum adsorption calorimetric device:

The analogs of A- and Y-type zeolites have been included in the "List of Promising Developments for Implementation in 2025–2026" of the "Farg'ona Oil Refinery" LLC (reference No. 02-03-01/111 dated April 16, 2023) for the purification of petroleum products from aromatic hydrocarbon molecules. As a result, it became possible to remove water molecules from the composition of gasoline and diesel fuel.

The analogs of Y-type zeolites with  $\text{Na}^{+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  cations have also been included in the "List of Promising Developments for Implementation in 2025–2026" of the "Farg'ona Oil Refinery" LLC (reference No. 02-03-01/111 dated April 16, 2023) for the purification of petroleum products from aromatic compounds. As a result, it became possible to purify petroleum products from aromatic compounds such as benzene, o-xylene, p-xylene, and m-xylene molecules.

**Structure and volume structure of the dissertation.** The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 119 pages.

**E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST of PUBLISHED WORKS**  
**I bo'lim (I часть; I part)**

1. O.Z.Davlatova. Thermodynamic Characteristics and Thermokinetics of Meta-Xylene Adsorption on BaNaY Zeolite. NamMTI Ilmiy-texnika jurnali. Namangan, 2023 Maxsus son №1, С 132-139 b. (02.00.00 №29)

2. O.Z.Davlatova. Энергетика адсорбции бензола в цеолите BaNaY. NamMTI Ilmiy-texnika jurnali. Namangan, 2023 Maxsus son №1, С 124-132 b. (02.00.00 №29)

3. O.Z. Davlatova. BaY seolitida para-ksilolning adsorbsiyasi: izoterma, differensial issiqlik, entropiya va termokinetika. International journal of scientific researchers, O'zbekiston, 2024, №8(2). ISSN: 3030-332X С. 470-473b. (№14 ResearchBib)

4. O.Z. Davlatova. BaNaY seolitida para-ksilolning adsorbsiyasi: izoterma, differensial issiqlik, entropiya va termokinetika. Ta'lim va rivojlanish tahlili onlayn ilmiy jurnali. O'zbekiston, 2024, №11(74).ISSN:2181-2624 С.48-55b. (№14 ResearchBib)

5. O.Z. Davlatova. BaY seolitida benzol adsorbsiyasi: izoterma, differensial issiqlik, entropiya va termokinetika. Zamonaviy ta'limda fan va innovatsion tadqiqotlar jurnali. O'zbekiston, 2024, №2(18) С.141-146b. (OAKning 378857-sonli guvohnomasi asosida, №14 ResearchBib)

6. O.Z. Davlatova. Thermodynamic characteristics of benzene adsorption on BaNaY synthetic zeolite. International journal of european research output, (Buyuk Britaniya) 2024.vol.3 no.11, ISSN: 2053-3578, С. 218-221b. (№40 ResearchGate)

**II bo'lim (II часть; II part)**

1. O.Z. Davlatova. Sintetik seolitlarda adsorbsion xususiyatlar va energetik tahlil. I-международная научно-техническая конференция «Роль коллоидной химии в сфере нефтегазопереработки, химической технологии и экологии» 10-11 oktyabr Toshkent, 67-69b.

2. O.Z. Davlatova. Sintetik seolitlarda ion-molekulyar komplekslarning energiya tuzilishi va joylashuvi. I-международная научно-техническая конференция «Роль коллоидной химии в сфере нефтегазопереработки, химической технологии и экологии» 10-11 oktyabr Toshkent, 62-65b.

3. Raхmatkarieva Firuza Gayratovna, Davlatova Odina Zakirjonovna. Изотерма и термокинетика адсорбции бензола в цеолите BaY. I-международная научно-техническая конференция «Роль коллоидной химии в сфере нефтегазопереработки, химической технологии и экологии». 10-11 oktyabr Toshkent, 169-171b.

4. O.Z. Davlatova. Адсорбция H<sub>2</sub>O на цеолите ВаУ: Термодинамические характеристики: Дифференциальная теплота, изотермы, энтропия и равновесное время. Science and innovation ideas in modern education. Vol:2 issue:9 11.2024. 72-77b

5. O.Z. Davlatova. Isotherms, Differential Heats, Entropy, and Thermokinetics of Meta-Xylene Adsorption in BaY Seolite. Science and pedagogy in the modern world: problems and solutions. (Angliya) vol:2 No 10. 05.12.2024. 30-35b

6. O.Z. Davlatova. Изотерма, дифференциальные теплоты, энтропия и термокинетика адсорбции мета-ксилола в цеолите ВаУ. Zamonaviy ta'limda fan va innovatsion tadqiqotlar. O'zbekiston 2024 № 2(14) С 102-105b.

7. Firuza Rakhmatkarieva, Odina Davlatova, Mirzakhid Kokharov, Mansur Xudoyberganov, Oybek Ergashev, Eldor Abdurakhmonov, Tolib Abdulkhaev. Mechanism of Water Vapor Adsorption by NaA and NaA(NaBO<sub>2</sub>) Seolites: A Model Based on Adsorption Calorimetry.//E3S Web of Conferences 434, 03032 (2023).

8. F. Rakhmatkarieva, O. Ergashev, O. Davlatova, M. Kokhkarov, M. Khudoyberganov, E. Abdurakhmonov and T. Abdulkhaev NaTA energy in molecular sieve guest-guest interactions energetics of host-guest interactions in NaTA molecular sieves//Journal of Physics: Conference Series 2388 (2022) 012175 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/2388/1/012175

9. Raxmatkarieva Firuza Gayratovna, Davlatova Odina Zakirjonovna. Energetics of the host-guest interactions in NALTA molecular sieves. THE molar differential. Entropy and the isotherm of adsorption of (N) carbon dioxide in NaA // Eurasian journal of medical and natural sciences. O'zbekiston 2022 № 2(13) ISSN:2181-287X С 227-230b.

10. Raxmatkarieva Firuza Gayratovna, Davlatova Odina Zakirjonovna. Energetics of the host-guest interactions in NALTA molecular sieves. The stepwise nature of the heat curve of adsorption.// Eurasian journal of medical and natural sciences. O'zbekiston 2022 № 2(12) ISSN:2181-287X С 217-221b.

11. Ergashev Oybek Karimovich, Rakhmatkarieva Firuza Gayratovna, Davlatova Odina Zokirjonovna. Mechanism of H<sub>2</sub>O Vapor Adsorption in Atype of Seolites. The adsorption isotherm. NamMTI jurnali. Namangan, 2024 №9(3), С 102-106b.

12. Ergashev O.K., Rakhmatkariyeva F.G., Davlatova O.Z. A tipidagi seolitlarda H<sub>2</sub>O bug'larining adsorbsiyalanish mexanizmi. differensial issiqlik.// "Qo'qon DPI" ilmiy xabarlar jurnali 2024-yil. №4, С 143-147b.

13. Rakhmatkarieva Firuza Gayratovna, Davlatova Odina Zokirjonovna. Nalta molekulyar elakdagi mezbon-mehmon o'zaro ta'sirining energetikasi. (adsorbsiyaning issiqlik egri chizig'ining bosqichli tabiati tahlili)// «Zamonaviy dunyoda tabiiy fanlar: Nazariy va amaliy izlanishlar» nomli ilmiy, masofaviy, onlayn konferensiyasi. O'zbekiston 2022 № 1(26) 47–53 b.

Avtoreferat “Namangan muhandislik-texnologiya instituti ilmiy-texnika jurnali” tomonidan tahrirlangan va uning o‘zbek, rus va ingliz tillaridagi matnlari muvofiqligi tekshirilgan

Bosishga ruxsat etildi:  
Formati 60x84  $\frac{1}{16}$ , «Times New Roman»  
Garniturada raqamli bosma usulda bosildi.  
Shartli bosma tabog‘i: 3. adadi: 70. Buyurtma №  
NamMTI bosmaxonasida chop etildi.  
Namangan shahri, Kosonsoy ko‘cha, 7-uy.