

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ВА ТОШКЕНТ
КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ЯКУБОВ ЙЎЛДОШ ЮСУПБОЕВИЧ

**HZSM-5 ЦЕОЛИТИДА ИОН-МОЛЕКУЛЯР КОМПЛЕКСЛАРНИНГ
ҲОСИЛ БЎЛИШ ТЕРМОДИНАМИКАСИ**

02.00.11. – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Тошкент–2017

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

Якубов Йўлдош Юсупбоевич

HZSM-5 цеолитида ион-молекуляр комплексларнинг ҳосил бўлиш
термодинамикаси.....3

Якубов Йўлдош Юсупбоевич

Термодинамика формирования ион-молекулярных комплексов в цеолите
HZSM-5.....21

Yakubov Yuldosh Yusupboevich

Thermodynamics of ion-molecular complexes formation in HZSM-5
zeolite.....39

Эълон қилинган илмий ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....42

**УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ ВА ТОШКЕНТ
КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ЯКУБОВ ЙЎЛДОШ ЮСУПБОВЕВИЧ

**HZSM-5 ЦЕОЛИТИДА ИОН-МОЛЕКУЛЯР КОМПЛЕКСЛАРНИНГ
ҲОСИЛ БЎЛИШ ТЕРМОДИНАМИКАСИ**

02.00.11. – Коллоид ва мембрана кимёси

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

Тошкент–2017

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.PhD/K26 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Раҳматқариев Ғайрат Убайдуллаевич

кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Исмоилов Ровшан Исмоилович

кимё фанлари доктори

Бахронов Хаёт Нурович

кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Ўзбекистон миллий университети

Диссертация ҳимояси Умумий ва ноорганик кимё институти ва Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2017 йил «__» _____ соат ____ да ўтадиган мажлисида бўлади (Манзил: 100170, Тошкент ш., Мирзо Улуғбек кўчаси 77-а Тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (+99871) 262-76-90, e-mail: ionxanruz@nuu.uz).

Диссертация билан Умумий ва ноорганик кимё институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (__ рақам билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100170, Тошкент ш., Мирзо Улуғбек кўчаси 77-а Тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (+99871) 262-76-90.

Диссертация автореферати 2017 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2017 йил _____ даги №__ рақамли реестр баённомаси)

Б.С.Закиров

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

Д.С.Салиханова

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

С.Т.Тўхтаев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, ЎзРФА академик

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда ёқилғи маҳсулотларининг асосий қисми (60%дан юқори) нефт маҳсулотларидан олинади. Жаҳонда бугунги кунга келиб табиий газ, нефт, нефт маҳсулотларини қўшимчалардан тозалашда ва қуритишда ишлатиладиган цеолитлар олиш ва уларни физик-кимёвий ҳамда асосан энергетик хусусиятларини ўрганиш катта назарий ва амалий аҳамиятга эга бўлмоқда. Хусусан, цеолитлар олишда, уларни адсорбцион ва фаол каталитик хусусиятлари, структура ғовақларининг тузилиши, фаол марказлари сони, кучи ва табиатини аниқлашда адсорбцион микрокалориметрик қурилма орқали олинган натижалар асосида кўплаб илмий ва амалий янгиликларга эришилмоқда.

Республикамиз мустақилликка эришгандан буён табиий газ, нефт маҳсулотларини қўшимчалардан тозалашда ва қуритишда ишлатиладиган цеолитларни олишда кўплаб илмий тадқиқот ишлари амалга оширилди. Хусусан, юқори вакуумли адсорбцион микрокалориметрик қурилмада цеолитларнинг фаол марказини аниқлашда ва фаол марказда жойлашган катионлар билан ютилаётган турли хил ўлчамдаги молекулаларнинг комплекс ҳосил қилиб, адсорбцияланиши тўғрисида муҳим натижаларга эришилди. Таъкидлаш керакки, мамлакатимиз табиий ресурслар шу жумладан табиий газ, нефт захирасига бой минтақа бўлишига қарамай уларни қуритиш ва тозалашда амалга ошириладиган ишлар кўлами бугунги кун талабларига тегишли равишда жавоб бермайди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида, юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, сифат жихатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзгартиришга» қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан кимё саноатини ривожлантиришда, табиий газ, нефт, нефт маҳсулотларини қўшимчалардан тозалашда ва қуритишда ишлатиладиган цеолитларни синтез қилиш ва уларни олиш технологиясини такомиллаштириш, фаол моддалар асосида янги адсорбентларни яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Бугунги кунга келиб жаҳонда буғ ва газларнинг адсорбцияланиши ходисаси кўплаб кимёвий жараёнлар асосини ташкил қилади. Шундай экан цеолитларнинг қатъий кимёвий таркиби ва тузилишига эга эканлиги уларни ишлаб чиқаришда, шунингдек амалий эҳтиёжлар ҳамда назарий ишланмаларда қўлланиш мумкинлигини кўрсатади. Цеолитларда газ ва буғлар адсорбция жараёни термодинамик хусусиятлари борасида билимларнинг тўпланиши ва яхлит тизимга солиниши, шунингдек, адсорбентларда кечадиган адсорбция механизмларини батафсил тадқиқ этиш катта аҳамият касб этиб келмоқда. Адсорбцион хусусиятлари юқори бўлган адсорбатлар олиш технологиясини ишлаб чиқишда қатор, жумладан, кўйидаги йўналишларда тегишли илмий ечимларни асослаш зарур

адсорбентлар наноструктурасини аниқлаш ва улар орасида борадиган адсорбцион жараёнларини таҳлил қилиш; кутбсиз н-гептан, квадрупол углерод IV оксиди ва ароматик бензол, ксилол молекулаларидан фойдаланиш орқали адсорбентларнинг кимёвий кристалл тузилишини ўрганиш; адсорбцияланишда ҳосил бўлган ион-молекуляр комплексларнинг конформациясини ва адсорбция термодинамикасини аниқлаш долзарб масалалардан ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 4 мартдаги ПФ-4707-сон “2015–2019 йилларда ишлаб чиқаришни таркибий ўзгартириш, модернизация ва диверсификация қилишни таъминлаш бўйича чоратадбирлар дастури тўғрисида”ги, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармонлари ва 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саотини ривожлантириш дастури» тўғрисидаги Қарори, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда олиб борилаётган бир қанча тадқиқот ишлари асосан цеолитларнинг структураси ва уларнинг катионлар жойлашиш ҳолати кўпроқ ёритилган. Лекин ароматик, квадрупол, кутбли ва кутбсиз молекулалар адсорбция жараёнлари механизми, термодинамик хусусиятлари чуқур ўрганилмаган ва улар ҳақида маълумотлар деярли учрамайди. Хорижий олимлардан М.М. Дубинин (1960-1980 й) биринчилардан бўлиб, калориметрик усулда СаА цеолитларнинг изотермаларини аниқлаган. Xomeritakis, G. Tsapatsisлар гравиметрик ва калориметрик усулда фаол марказларида водород катионли ZSM-5 цеолитида о-ксилол, м-ксилол ва п-ксилоллар адсорбциясини ўрганган(1999). Bas Delphine, Goursot Annick, Weber Jacques, Wesolowski Tomasz лар HZSM-5 цеолитида CO₂ адсорбцияланиш механизминини аниқлаган(2004). Zhenhao Wena, Daqiang Yanga, Xuan Hea, Yunsheng Lia, Xuedong Zhu HZSM-5 цеолитида бензол молекулаларнинг адсорбцияланишни физикавий ва кимёвий хоссаларини аниқлаганлар(2016). Полшалик олим Wacław Makowski (2006) юқори кремнийли HZSM-5 цеолитида н-гептан ҳамда унинг гамологлари адсорбциясини хроматографик усул орқали ўрганган.

Мамлакатимизда проф. А.А. Агзамходжаев Ангрен кўмирида ҳар хил молекулаларнинг адсорбцияланишини, проф. С.С. Хамраев ва С.З. Мўминов вакуумли магбен қурилмада цеолитлар адсорбцияси изотермаларини ўрганган. Проф. Г.У. Рахматқариев А, X ва Y русумидаги цеолитларни, гил минералларни, аэросил, мусковит, сликагел, рутил ва бошқа адсорбентларни юқори вакуумли адсорбцион калориметрик қурилма билан ва улар борадиган

ютилишни дифференциал иссиқлиги, изотермаси, термокинетикаси ва энтропиясини ўрганган.

Адабиётлардаги маълумотлар таҳлили шуни кўрсатадики, HZSM-5 типдаги цеолитларда ароматик, квадрупол, кутбли ва кутбсиз молекулалар адсорбция жараёнлари механизми, термодинамик хусусиятлари чуқур ўрганилмаган ва улар ҳақида маълумотлар деярли учрамайди. Булардан ташқари асосан адсорбция жараёни рентген, спектроскопия усулларда тадқиқот ишлари олиб борилган бўлиб, калориметрик усулда ўрганилган илмий тадқиқот ишлари ҳақида маълумотлар кам учрайди.

Диссертация тадқиқотининг бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқот Умумий ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-Ф7-Т167 рақамли “А ва Х русумидаги цеолитларда ютилиш жараёни молекуляр структурали ва термодинамик тадқиқ, табиий газни тозалаш мақсадида сорбентларни ишлаб чиқаришни ташкил этиш учун инновацион ривожланишнинг асоси” (2011-2015); ЕФ 7-ФА-0-11832 рақамли “ВаУ молекуляр ғалвирида ион-молекуляр комплексларнинг энергетикаси, структураси ва локалланиши” (2014-2015) ҳамда ОТ-7Ф-52 рақамли «Кўп компонентли полимер ва полимер-кремнезем наногибрид системаларнинг термодинамик хоссалари» (2012-2016 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади HZSM-5 типдаги цеолитларда газ ва буғларнинг адсорбция изотермаси ва тўлиқ термодинамик хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари;

адсорбцион – калориметрик усул ёрдамида HZSM-5 цеолитларида турли хил адсорбатлар (н-гептан, CO₂, бензол ва орто-, мета-, пара- ксилоллар) адсорбциясининг изотермаси ва тўлиқ термодинамик хусусиятларини ўрганиш.

ўрганилган молекулаларнинг адсорбцияланиш механизми ва ҳосил бўлган ион-молекуляр комплексларини аниқлаш.

адсорбция изотермаларини тадқиқ қилиш ва уларни микроғовакларни хажмий тўйиниш назарияси (МХТН) тенгламалари орқали тавсифлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида адсорбент HZSM-5 цеолити (битта элементар ячейка – H_{3,25}Al_{3,25}Si_{92,75}O₁₉₂) ҳамда адсорбатлардан н-гептан, углерод IV оксиди, бензол ва орто-, мета-, пара-ксилоллар танлаб олинган.

Тадқиқотнинг предмети кимёвий модификация, идентификация, физик - кимёвий хоссалар, сорбция, десорбция, дифференциал иссиқлик, изотерма, энтропия ва термокинетика.

Тадқиқотнинг усуллари. Кимёвий, физик кимёвий, ИК спектроскопик таҳлил, рентгенографик, калориметрик таҳлил ва дифференциал термокинетик таҳлил усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгиллиги қуйидагилардан иборат:

Н-гептан, CO₂, бензол, орто-, мета- ва пара-ксилолларнинг HZSM-5 цеолитида адсорбцияланишининг тўлиқ термодинамик тавсифлари (ΔH, ΔF

ва ΔS) ва изотермаси олинган, ҳамда уларни микроғовакларнинг ҳажмий тўйиниш назариясининг (МХТН) икки ва уч ҳадли математик тенгламалари асосида исботланган;

HZSM-5 цеолитида н-гептан, CO_2 , бензол, орто-, мета- ва пара-ксилолларнинг адсорбция иссиқлиги поғонали кўринишда бўлиб, иссиқликнинг юқори поғоналарида цеолит таркибидаги H^+ сони билан ўзаро адсорбция корреляция бўлиши аниқланган;

HZSM-5 цеолитида н-гептан, CO_2 , бензол, орто-, мета- ва пара-ксилолларнинг адсорбция хусусиятларидан цеолит тузилиши, яъни водород катионларини сони ва жойлашиши аниқланган;

HZSM-5 цеолити кристалл структурасида водород катионлари экранлашган ҳолатда жойлашган ҳамда адсорбция жараёнида турли хил ион-молекуляр комплексларни ҳосил бўлишида, водород катионлари ўлчами кичик бўлганлиги сабабли, цеолит структурадаги ён каналчаларидан кесишиш жойларига ва асосий каналларга кўчиши исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

HZSM-5 цеолити CO_2 молекулалари билан тўлақонли боғ ҳосил қила олмайди. HZSM-5 цеолитида CO_2 адсорбцияланганда ҳар бир протонларга 2 тадан CO_2 молекулалари кетма-кет адсорбцияланиши аниқланди.

н-гептан HZSM-5 цеолитининг бутун адсорбцион ҳажми, яъни $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ қисмининг $\sim 0,16 \text{ см}^3/\text{г}$ қисмига адсорбция бўлади. Бу эса бутун адсорбцион ҳажмдан $\sim 11\%$ га кам ва бу 11% лик ҳажм аморф фаза эканлиги исботланди.

бензол адсорбцияси каналларнинг кесишмасида фаол марказлардаги протон ва бензол ўзаро π -комплекс боғ ҳосил бўлишидан бошланади. Кейин адсорбатларнинг локалланиши зигзаксимон каналларда давом этиб тўғри каналларда тугаши аниқланди.

HZSM-5 цеолитини бутун адсорбцион ҳажмига пара-ксилол 100% , орто-ксилол – 75% ва мета-ксилол – 37.6% адсорбцияланганлиги аниқланди.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Фойдаланилган кимёвий (аналитик кимё) ва физик-кимёвий (рентгенфаза, ИК-спектр, визуаль-политермик) таҳлил натижалари, тажриба-лаборатория курилмаларида синовдан ўтганлиги билан тасдиқланади. Олинган маълумотларни қайта ишлаш Стьюдент критерияси ёрдамида ўртача қийматнинг ишонччилик интервали орқали қийматларни ҳисоблаган ҳолда статик таҳлил қилинди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

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

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти турли хил молекулаларнинг адсорбентларга адсорбцияланишини бошланғичдан то тўйиниш босимигача бўлган тўлиқ механизми ва молекулаларни фаол марказлардаги катионлар билан ҳосил қилган ион-молекуляр комплексларини ўрганилиши янги сорбентларнинг олиниши ва қўлланишига хизмат қилади. Бундан ташқари

ОТМ магистрантларига физик ва коллоид химия фанидан ўтиладиган махсус курсларида қўлланилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Юқори вакуумли адсорбцион калориметрик қурилма ёрдамида юқори аниқликдаги адсорбциянинг тўлиқ термодинамик тавсифлари (ΔH , ΔF ва ΔS) бўйича олинган илмий натижаларни амалиётга жорий этиш асосида:

HZSM-5 цеолитида адсорбцион-калориметрик метод асосида олинган адсорбцияни дифференциал иссиқлиги, изотермаси, энтропияси ва термокинетиқалари асосида олинган натижалар ОТ-7Ф-52 рақамли «Кўп компонентли полимер ва полимер-кремнезем наногибрид системаларнинг термодинамик хоссалари» лойиҳасида адсорбентларни наноструктурасида бензол ва ксилолларни молекулалари билан таъсир даражаси, ҳамда қиёсий таҳлил қилишда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 28 августдаги ФТиА-02-11/562-сон маълумотномаси). Натижада диацетатцеллюлоза-кремнезем системаси асосидаги гибрид нанокомпозицион сорбентлар билан оқова сувларни 2-3 баробар тозалаш имконини берган;

Синтез қилинган янги сорбентлар Ўзбекистон Республикаси Экология ва атроф муҳитни муҳофаза қилиш давлат қўмитаси тизимидаги муассасада оқова сувларда оғир металллар миқдорини камайтириш бўйича амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Экология ва атроф муҳитни муҳофаза қилиш давлат қўмитасининг 2017 йил 15 сентябрдаги 03/2-3903-сон маълумотномаси). Натижада оқова сув таркибидан Fe^{+3} , Cr^{+6} катионларини 1,5-2 баробар самарали тозалаб олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари, жумладан, 6 та халқаро ва 4 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 15 та илмий иш нашр этилган, шундан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссиясининг илмий ишлар учун натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 5 та мақола, жумладан, 4 таси республика ва 1 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертациянинг ҳажми 116 бетни ташкил этди.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ ҚИСМИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги келтирилган, мақсад ва вазифалар, шунингдек, муаммонинг ўрганилганлик даражаси, тадқиқотнинг усуллари, объекти ва предмети ифодаланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантириш йўналишига мувофиқлиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб

берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш рўйхати келтирилган, чоп этилган ишлар ва диссертациянинг ҳажми, тузилиши бўйича маълумотлар берилган.

Диссертациянинг **“ZSM-5 цеолитлари фаол марказларини ўзига хослиги ва физик-кимёвий хусусиятлари (адабиётлар шарҳи)”** деб номланган биринчи бобида, ZSM-5 цеолитларини батафсил тузилиши яъни уларни каркаси ва фаол марказларидаги атомларни сони ва жойлашишларини дунё олимлари турли хил усуллар билан ҳам аниқлаганлар. Бундан ташқари бу бобда яна ZSM-5 цеолитларини ўзига хос хусусиятлари яъни гидрофоб табиати ҳақида қаттиқ агрегат ҳолатга эга бўлган ZSM-5 цеолитлари билан турли хил тузулишга эга бўлган буғ ва газлар чегарасида амалга ошувчи жараёнлар, асосан, юзалар кимёси ва қаттиқ фазаларнинг ғовақдор структураси ва фаол марказлар билан адсорбцияси ифодаланган. Кимё технологияси учун адсорбентларни олишда табиий адсорбентлар ва улар асосида физикавий ва кимёвий модификация йўли билан олинган адсорбентлар ўртасида борадиган тадқиқотлар амалга оширилиш ишларини солиштириб шарҳланган.

Калориметрик ва бошқа усулларда турли хил сорбентларни адсорбцион термодинамик хусусияларини аниқлаш ва фаол марказларида кечадиган ютилиш соҳалари таҳлили тўғрисидаги олиб борилган хорижий ва республикамиз олимларининг изланишлари ҳам шу бобдан ўрин эгаллаган.

Диссертациянинг **“HZSM-5 цеолитида углерод диоксид, н-гептан, бензол молекулаларини ўзига хос калориметрик қурилмада адсорбцияси”** деб номланган иккинчи бобида, калориметрик усул ҳақида, шунингдек, юқори вакуумли адсорбцион микрокалориметрик қурилманинг таҳлил хусусиятлари ва абзаллиги ва углерод диоксид, н-гептан, бензол молекулаларини адсорбциясига бағишланган бўлиб, унда тажриба ишлари маълумотларидан фарқланувчи хусусиятлари батафсил ёритилган.

Диссертациянинг **“HZSM-5 цеолитида орто, мета, пара-ксилоллар адсорбцияси”** деб номланган учинчи бобларида, адсорбцияни тўлиқ термодинамик таҳлили баён этилган.

Углерод диоксиднинг адсорбцияланиши. 1-расмда HZSM-5 цеолитда 303K ҳароратдаги (Q_d) CO_2 учун адсорбциянинг дифференциал иссиқлиги эгри чизиғи берилган. Цеолит ғовақлари тўйинишининг ортиши билан иссиқликнинг тўлқинсимон пасайиши кузатилган. CO_2 молекулаларидан 0.56 ммоль/г миқдори HZSM-5 цеолитида адсорбцияланганда эгри чизиқ CO_2 конденсация иссиқлиги даражаси яъни 27 кж/мольга етади. Кейин яна конденсация иссиқлигига яқин иссиқликда 0.56 ммоль/г адсорбат ютилади. Биринчи секция узунлиги (0,56 ммоль/г) цеолитнинг элементар ячейкасида аниқ мавжуд бўлган протонлар сонига тўғри келади. Бу соҳа цеолит матрицадаги CO_2 молекуласининг протонлар билан таъсирлашиш ҳисобига ҳосил бўлган CO_2/H^+ мономер комплексига тегишли. 303K ҳароратда цеолит матрицаси углерод диоксидини ютмаслигини ҳисобга олсак, у ҳолда ZSM-5 цеолит матрицасидаги иккинчи секция $(\text{CO}_2)_2/\text{H}^+$ димер комплекси ҳосил

бўлиши билан тавсифланади. HZSM-5 нинг кислота марказлари турлича ва улар адсорбция энергияларининг катталиги билан фарқланади.

Биринчи секцияни Q_d тўлқинсимон эгри чизигига кўра бешта кичик секцияларга ажратиш мумкин. Илк 0.06 ммоль/г протонлар кучлироқ кислотали хоссага эга бўлганлиги туфайли бу соҳада иссиқлик 60 кж/мольдан 42 кж/мольга пасаяди. Кейинги 0.12 ммоль/г адсорбатлар ютилишини иссиқлиги аввал 43 кж/мольгача ортади, сўнг эса 35 кж/мольгача камаяди. Учинчи кичик секция (0,2 ммоль/г)да Q_d адсорбция иссиқлиги 36 кж/мольгача ортади ва 30.7 кж/мольгача камаяди. Тўртинчи кичик секция(0,35 ммоль/г) да адсорбция иссиқлиги 33.9 кж/мольга ортади ва 27.9 кж/мольга камаяди. Ва ниҳоят бешинчи кичик секция(0.53 ммоль/г) да Q_d 30,7 кж/мольгача ортади ва сўнг 27 кж/мольга тенг бўлган CO_2 конденсация иссиқлигигача пасаяди. Углерод диоксидининг ассоциацияланишга мойиллигини инobatга олган ҳолда адсорбция иссиқлигининг тўлқинсимон ўзгаришини адсорбат-адсорбат ҳамда адсорбат-адсорбент ўзаро таъсирлашувига мос келади.

Говакларнинг 0.56 ммоль/г дан ортиқ тўйиниши натижасида углерод диоксидининг протонлар билан димерли комплекси ҳосил бўлади. Бошланғич соҳадаги юқори зарядли тўйиниш ва углерод диоксидининг иккинчи молекуласи билан комплекс ҳосил бўлишида янада юқорироқ иссиқлик ажралади, шунинг учун биз иссиқлик ажралишини ва эгри чизикнинг (a 0.58 дан 0.67ммоль/г гача интервалда) максимумдан ўтишини кузатамиз. Сўнг адсорбция иссиқлиги конденсация иссиқлигидан сезиларсиз даражада ортади, тўйинишга етганда эса конденсация иссиқлигидан пасаяди.

HZSM-5 цеолитдаги углерод диоксидининг адсорбция изотермаси яримлогарифмик координаталарда келтирилган (2-расм). Кичик миқдор тўйинишларда мувозанатдаги босим $P/P^0=4 \cdot 10^{-5}$ гача етади. Цеолит HZSM-5 даги CO_2 адсорбция изотермаси микроговакларнинг ҳажмий тўйиниш назарияси (МХТН) икки аъзоли тенглама ёрдамида ифодаланган:

$$a = 1.808 \exp[-(A/12.07)^2] + 0.863 \exp[-(A/13.07)^5]$$

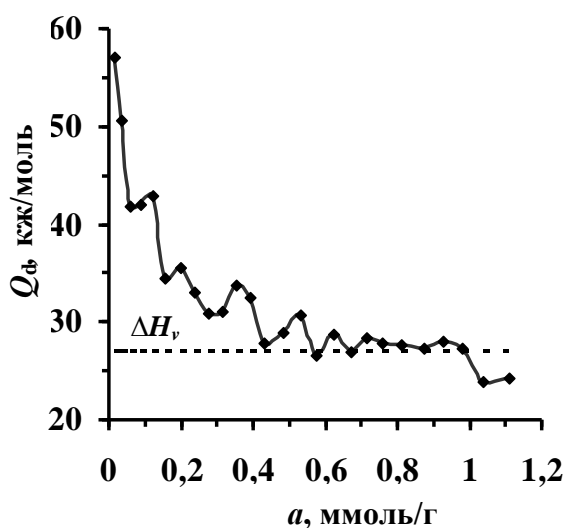
бу ерда a - ммоль/г даги адсорбция, $A = RT \ln(P^0/P) - 1$ моль газнинг юзадан (босим P_0) мувозанатдаги газ фазага (босим P) олиб ўтиш учун сарфланган иш.

2-расмдан кўриниб турибдики, назарий изотерма реал (хақиқий) изотермадан сезиларли даражада юқори. Бу бизнинг ўлчовларимизни цеолитни углерод диоксиди билан тўйинишигача бажара олмаслигимиз сабабли келиб чиққан(72 бар). Адсорбция чегараси тажрибалар олиб борилган шароитда цеолит каналларини хақиқий тўйинишига мос келмайди, шунга қарамасдан ўрганилган соҳа учун адсорбция изотермаси МХТН икки номаълумли тенгламаси билан қониқарли равишда ифодаланган.

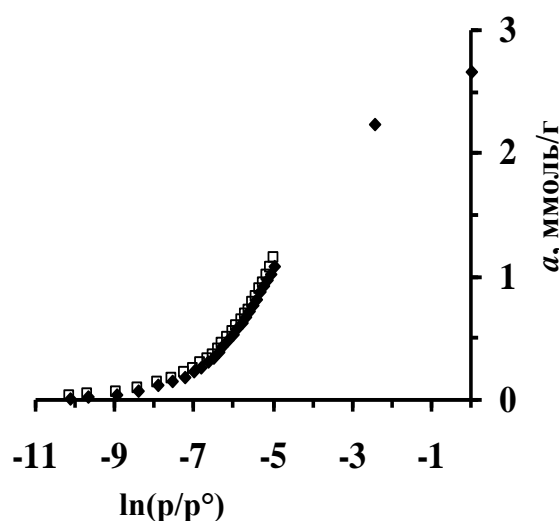
HZSM-5 цеолитда углерод диоксиди учун адсорбциянинг дифференциал моляр энтропияси (ΔS_d) Гиббс-Гельмгольц тенгламаси ёрдамида ҳисобланган. Умуман олганда энтропия суюқ углерод диоксиди энтропиясида юқорида жойлашган. Дифференциал адсорбция иссиқлиги эгри чизигига кўра ~ 0.56 ммоль/г гача ΔS_d эгри чизиги тўлқинсимон кўтарилади,

сўнгра доимий ва тўйинишга етганда ўсишда давом этади. Углерод диоксиднинг протонлар билан 1:1 нисбатда таъсирлашуви нисбатан кичик энтропия қийматларида содир бўлади. Углерод диоксида билан протоннинг димер комплекси $(\text{CO}_2)_2/\text{H}^+$ ни ҳосил бўлиши энтропияга кам таъсир қилади ва у деярли ўзгармайди. Адсорбциянинг ўртача моляр энтропияси 40 Ж/моль·К га тенг бўлиб, бу қиймат суюқ CO_2 энтропиясидан юқори ва бу цеолит каналларида ютилган молекулаларнинг ўзига хос харақатчанлигини кўрсатади.

Адсорбция мувозанатига кетган вақт бошланғич тўйиниш босимларида яъни 0,16 ммоль/г гача 1 соат дан 12-18 минутгача пасайиб келганлиги илк адсорбцияланадиган молекулалар учун вақт кўп талаб этади.



1–расм. 303 К да HZSM-5 цеолитида углерод диоксид адсорбциясини дифференциал иссиқлиги. Штрих чизик - 303 К да CO_2 конденсацияси.



2 – расм. 303 К да HZSM-5 цеолитида углерод диоксид адсорбция изотермаси.
□ – эксперимент қийматлари
■ – МХТН орқали ҳисобланган қийматлар.

Н-гептаннинг адсорбцияланиши. 303К ҳароратда HZSM-5 цеолитида н-гептаннинг дифференциал адсорбция иссиқлиги аниқланган. Н-гептаннинг HZSM-5 цеолитдаги адсорбция иссиқлиги бошланғич тўйинишларда (0,09 ммоль/г гача) 100 кж/мольдан 90 кж/мольгача пасаяди (3-расм). Кичик тўйинишларда юқори иссиқлик бўлишининг сабаби н-гептан таъсирлашувчи протонлар бўлиб, улар индукцион эффект ҳисобига таъсирлашади. Протонлар адсорбатларнинг умумий сони (0.56 ммоль/г) дан ортиқ, лекин умумий адсорбция энергиясига, энг кўп кислоталик хоссага эга бўлган протонлар хисса кўшади.

Н-гептаннинг силикалитдаги адсорбция иссиқлиги – тоза кремнеземли аналог ZSM-5 нинг бошланғич тўйинишида ~80 кж/мольга тенг, бу эса Q_d эгри чизик умумий кўрсаткичига нисбатан олинганда HZSM-5 адсорбция иссиқлигидан ~10кж/мольга паст. Бу энергияга индукцион ва дисперсион

ташкил этувчилар киради. Протоннинг ўлчамини кичиклигини ҳисобга олган ҳолда дисперсион ташкил этувчининг хиссаси унчалик катта эмас. Кислотали марказлардаги индукцион ташкил этувчиларнинг умумий адсорбция энергиясига хиссаси асосан ~ 20 кж/мольга тенг. Н-углеводородларнинг нисбатан катта бўлмаган молекулалари адсорбциясида адсорбция иссиқлигининг ортиши кузатилади. Бу адсорбат-адсорбат таъсирлашув билан углеводородларнинг ютилган молекулалари ўртасидаги таъсирлашуви туфайли шартланади. Н-гептан билан эса барча соҳалардаги тўйинишларда иссиқликнинг доимийлигини кузатамиз (ўзгаришлар 2-3 кж/моль оралиғида кузатилади). Демак, жараён бошидан бошлаб н-гептан молекулалари «адсорбат-адсорбат» механизмига биноан цеолит каналларида зич жойлашади ва сорбция якунида бу структура қисман ўзгаради ва молекулалар энергетик қулай жойларни тўлдиради. Q_d эгри чизикда якуний босқичда биз минимум ва максимум кўринишида тасдиқни кузатамиз. Жараён якунида адсорбция иссиқлиги н-гептаннинг конденсация иссиқлик чизигига кескин пасаяди(3-расм).

HZSM-5 цеолитда 303К ҳароратдаги н-гептаннинг адсорбция изотермаси ўрганилган (4-расм). Бошланғич тўйинишларда мувозанат нисбий босим $P/P^0=7 \cdot 10^{-6}$ бўлади. Тўйиниш 1,14 ммоль/г га етганда эса мувозанат адсорбциясининг нисбий босим қиймати $P/P^0=0,58$ (44,46 мм.сим.уст.) га тенг бўлади. Изотерма маълум бурчак остида $a = 0,56$ ммоль/г гача чизикли ўсади, бу элементар ячейкадаги протонлар сонига мос келади, сўнгра адсорбция ўқи томонга эгилади ва яна 0.9 ммоль/г гача чизикли ортиб адсорбция ўқига қайрилади.

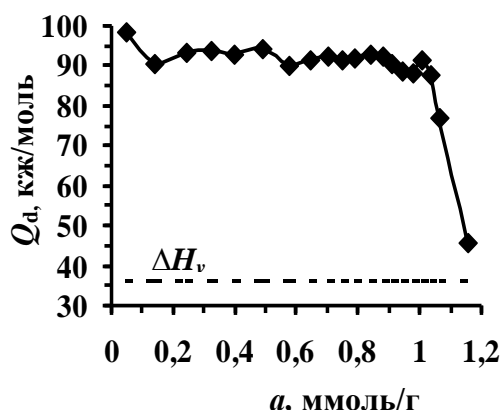
Агар цеолитдаги н-гептаннинг зичлигини тажриба ҳарорати учун (303К) одатдаги суюқлик деб қабул қилиниб тўйинишдаги н-гептан молекуласи эгаллаган хажм ҳисобланса, у ҳолда н-гептаннинг цеолит HZSM-5 ютиш хажмидан $\sim 0,16$ см³/г қисмини эгаллаши ва бу ҳақиқий хажмдан $\sim 11\%$ (0,18 см³/г) кичиклигини кўрсатди. Бу натижа аморф фаза мавжудлигидан далолат беради.

HZSM-5 цеолитдаги н-гептаннинг адсорбция изотермаси учхадли МХТН тенгламаси билан ифодаланади:

$$a=0,633\exp[-(A/26,72)^9]+0,337\exp[-(A/0,337)^5]+0,351\exp[-(A/2,44)]$$

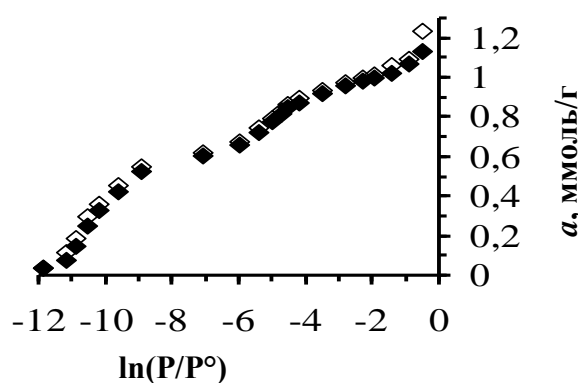
a - ммоль/г даги адсорбция, $A= RT\ln(P^0/P)-1$ ммоль газни юзадан (босим P^0) мувозанатдаги газ фазага (босим P) олиб ўтиш учун бажарилган иш(4-расм).

HZSM-5 цеолитида н-гептан адсорбциясининг дифференциал мольли энтропия (ΔS_d) си, дифференциал адсорбция иссиқлиги ва изотермаси асосида Гиббс-Гельмгольц тенгламаси ёрдамида ҳисобланган (бошланғич энтропия сифатида суюқ н-гептан энтропияси олинган). Цеолит каналларининг н-гептан билан тўйинишнинг барча соҳаларида (ΔS_d) эгри чизиги суюқ н-гептан энтропиясидан пастда жойлашган ва жуда паст манфий қийматга эга. 0.56 ммоль/г гача бўлган энтропия HZSM-5 элементар ячейкасига тўғри келадиган протонлар сонига мос бўлиб, тўйиниш жараёнида кам ўзгаради ва ўртача ~ -132 ж/моль*К қийматга эга бўлади.(5-расм)



3-расм. 303 К да HZSM-5

цеолитида н-гептан
адсорбциясини дифференциал
иссиқлиги. Штрих чизик - 303 К
да н-гептан конденсацияси.



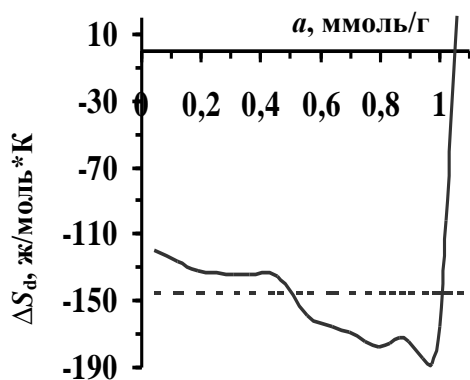
4 – расм. 303 К да HZSM-5
цеолитида н-гептан изотермаси.

□ – эксперимент қийматлари
■ – МХТН орқали ҳисобланган
қийматлар.

Бу илгари сурилган ғояни тасдиқлайди, яъни жараён бошидан молекулалар протонлар жойлашган тўғри ва зигзагсимон каналлар кесишувида зичлашиб тўпланadi. Лекин кесишув канали узунлиги 0.54 нм, н-гептан молекуласи узунлиги эса 1.15 нм, демак, н-гептанинг бир қисми тўғри ёки зигзагсимон каналга чиқади. Тўғри канал ва кесишиш соҳаси узунлиги 0.99 нм, зигзагсимон канал ва кесишган соҳаси 1.21 нм га тенг. Демак, адсорбатнинг энг мақбул тўпланиш (локализация) жойи сегментнинг иккинчи жуфтлигидир. $a = 0,56$ ммоль/г дан кейин тўғри каналларда адсорбцияланаётган н-гептанинг молекулаларининг кесишган соҳадаги молекулалари билан яқинлашувига бу эса энтропиянинг 1 ммоль/г да -186 ж/моль*К гача пасайишига олиб келади. Ўртача мольли адсорбция энтропияси -156 ж/К*моль га тенг бўлиб, бу суяқ н-гептан энтропиясидан сезиларли паст ва қаттиқ н-гептан энтропиясига яқиндир, бу эса цеолит каналларидаги углеводородларни энтропияси қаттиқсимон ҳолатдалигидан далолат беради.

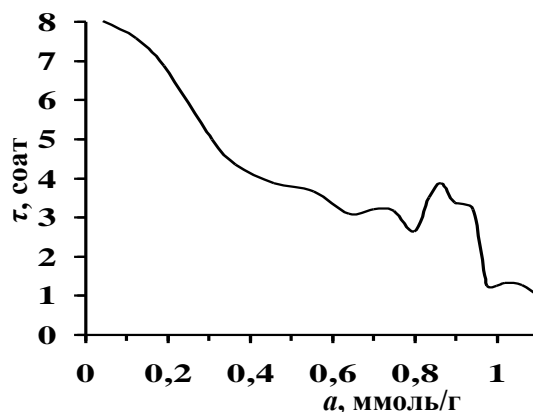
HZSM-5 цеолитида н-гептанинг зигзагсимон каналлар ва кесишган соҳаларидаги адсорбцион мувозанатга келиши ($a = \sim 0.56$ ммоль/г гача) жуда секин кечади. Мувозанат 8 соатдан ~ 3 соатгача камаяди. Ушбу соҳада адсорбция зигзагсимон каналлар ва кесишган соҳаларида содир бўлади. Тўғри каналлардаги адсорбция ~ 3 соатда яқунланади. Якуний босқичда адсорбция 1 соатдан ортиқ вақтда тугалланади(6-расм).

HZSM-5 цеолитда н-гептани адсорбцияланишида адсорбат молекулалари цеолитнинг барча бўшлиқ қисмини ўртача 93,7 кж/моль энергия билан тўлдиради. Цеолит каналларида углеводород молекулалари энтропияси қаттиқ ҳолати энтропиясидаги каби бўлади. HZSM-5 цеолит таркибида кам миқдорда мезопоралари мавжудлиги аниқланган. HZSM-5 цеолитда н-гептанинг ютилиш жараёнида н-гептанинг узун молекуласи (11,5 А) ўртача 2.64 водород катионлари билан таъсирлашади.



5-расм. HZSM-5 цеолитида 303

К даги н-гептан адсорбцияси дифференциал энтропияси. Штрих чизик – ўртача мольли интеграл энтропия.



6-расм. HZSM-5 цеолитида 303

К даги н-гептан адсорбцияси микдорига адсорбцион мувозанатга эришиш вақтининг боғлиқлиги.

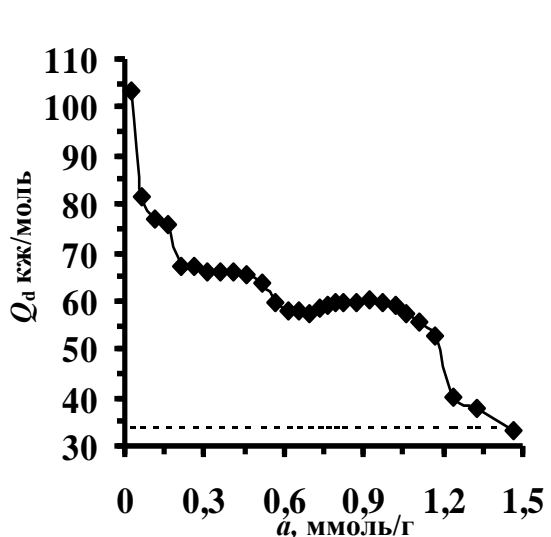
HZSM-5 цеолитида н-гептанининг иссиқлик адсорбцияси Тиана-Кальве типидagi дифференциал микрокалориметрда 303 К ҳароратда ўлчанган. Адсорбция иссиқлиги тўйиниш жараёнида кам ўзгаради ва дастлабки нуқтада иссиқлик миқдори ~91 кж/мольга тенг бўлади. Умумий энергияда индукцион ташкил этувчисининг хиссаси ~12 кж/моль. HZSM-5 да н-гептанининг адсорбция изотермаси тўлиқ МХТН тенгламаси билан ифодаланади. Н-гептанининг цеолит матричасидаги ҳолати қаттиқсимон. Кесишган соҳалар ва зигзагсимон каналлардаги адсорбция жуда секинлашган. Адсорбент ~11% аморф фазадан ташкил топган.

Бензолнинг адсорбцияланиши. HZSM-5 цеолитда 303К ҳароратдаги бензолнинг дифференциал адсорбция иссиқлиги 7-расмда келтирилган. Бошланғич тўйиниш соҳаларида $a = 0.06$ ммоль/г бўлганда иссиқлик 104 кж/мольдан 81 кж/мольгача кескин пасаяди, 77 кж/мольда синиш кузатилади ва иссиқлик $a = 0,21$ ммоль/г да 67 кж/мольга пасаяди. Кейин 66 кж/моль иссиқлик миқдorigа етганда давомли поғона $a = 0.56$ ммоль/г қиймати билан яқунланади. Иккинчи поғона $a = 1.23$ ммоль/г 66 кж/моль иссиқлик миқдorigа иссиқликнинг 40 кж/мольга пасайиши билан тугалланади. Яна бензолнинг қисман адсорбцияси конденсация иссиқлигига яқин бўлган иссиқликда содир бўлади.

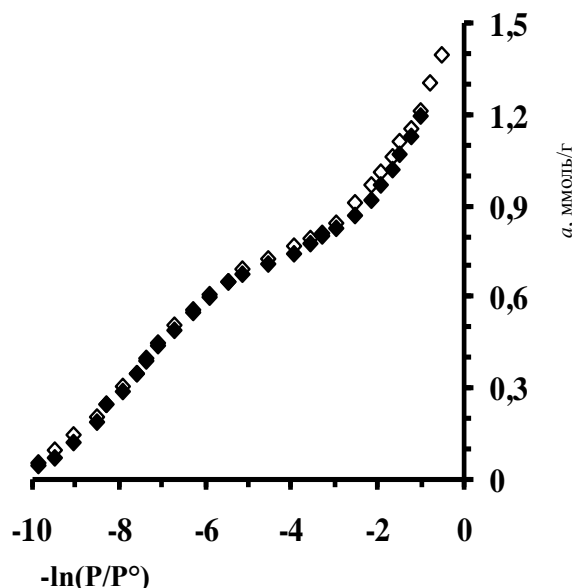
Юқорида қайд қилинганидек, ZSM-5 структураси учта сегментга эга бўлиб, улар тўғри, синусоидал(зигзак шакл) ва кесишган каналлари орқали бензол адсорбциясида иштирок этади. Катионлар кесишган нуқталарда жойлашган, шунинг учун (0,21 ммоль/г гача) бензол билан протонларнинг юқори энергетик π -комплекслари Н катионлари билан ҳосил бўлади.

Кейин биз иккита давомий устунларни 66 ва 58 кж/моль иссиқликда кузатамиз. Энергетик натижаларга кўра биринчи босқич зигзагсимон каналлардаги, иккинчиси эса тўғри каналлардаги бензол адсорбциясига тегишли. Бу каналларда ютилган молекулалар миқдори (0,61 ммоль/г га кўра)

тенг бўлиши лозим. Бизнинг ҳолда улар фақатгина зигзагсимон каналлардаги бензол адсорбциясига кесишган каналлардаги бензол адсорбциясининг биргаликдаги йиғиндиси тенг бўлади. Демак, кесишиш каналларида ҳосил бўлган бензол билан протоннинг π -комплекси қисман зигзагсимон каналга ботади(7-расм).



7-расм. HZSM-5 цеолитда 303 К хароратдаги бензолнинг дифференциал адсорбция иссиқлиги. Горизонтал штрих чизик – конденсация иссиқлиги.



8-расм. HZSM-5 цеолитда 303 К хароратдаги бензолнинг адсорбция изотермаси. □—тажриба натижалари. ■—MXTN тенгламаси ёрдамида ҳисобланган нуқталар.

HZSM-5 цеолитида 303 К хароратдаги бензолнинг адсорбция изотермаси яримлогарифмик координаталарда келтирилган (8-расм). Мувозанатдаги босим бошланғич тўйинишларда $P/P^0=5 \cdot 10^{-5}$ га етади. Бошланғич соҳада адсорбция изотермаси чизикли, ўрта қисмида қавариқ ва якуний босқичда ботиқ кўринишга эга. HZSM-5 цеолитда 303 К хароратдаги бензолнинг адсорбция изотермаси MXTNнинг учхадли тенгламаси билан қониқарли ифодаланади:

$$a = 0,305 \exp[-(A/23,63)^{10}] + 0,384 \exp[-(A/18,38)^7] + 1,09 \exp[-(A/3,86)]$$

бу ерда a - ммоль/г даги адсорбция, $A = RT \ln(P^0/P) - 1$ ммоль газни юзадан (босим P_0) мувозанатдаги газ фазага (босим P) олиб ўтиш учун бажарилган иш.

HZSM-5 Цеолитида 303 К хароратдаги бензол адсорбциясининг дифференциал мольли энтропияси (ΔS_d) Гиббс-Гельмгольц тенгламаси ёрдамида ҳисобланган. Умуман олганда энтропия суюқ бензол энтропиясидан пастда жойлашган. π -комплексларни ҳосил бўлиш соҳаларида энтропия манфий қийматлар -120 дан -40 ж/моль*К гача кўтарилади. Кейин эса, Q_d эгри чизигидаги икки босқичга мос ҳолда энтропия иккита кенг минимумлардан ўтади. Адсорбциянинг ўртача мольли энтропияси -52

ж/моль*К га тенг бўлиб, HZSM-5 цеолитининг каналларида бензол молекуласи харакатининг чегараланишини кўрсатади.

π -комплекслар ҳосил бўлиш соҳалардаги адсорбцион мувозанатнинг ўрнатилиш вақти секинлашган бўлиб ~ 7 соатгача давом этади. Каналлардаги адсорбцион мувозанат ўртача 3 соатда ўрнатилади.

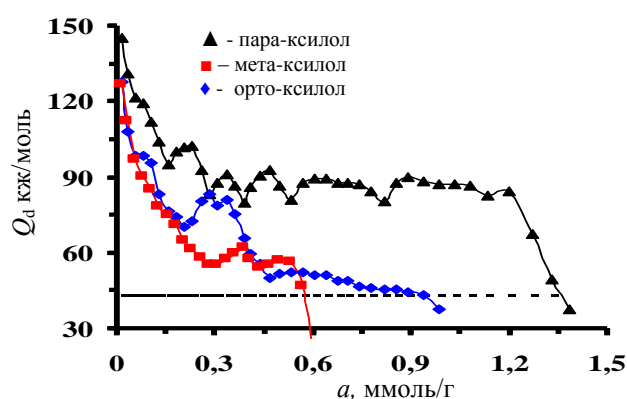
HZSM-5 цеолитида бензолнинг дифференциал иссиқлик адсорбцияси Тиана-Кальве типигаги дифференциал микрокалориметрда ўлчанган. HZSM-5 цеолитда бензолнинг адсорбцияси каналлар кесишувида ўртача 77 кж/моль иссиқлигида протонлар билан бензол π -комплексларининг шаклланиши орқали боради. Бу комплекслар зигзагсимон каналлар яқинида жойлашади. Зигзагсимон каналлар ~ 66 кж/моль иссиқлик билан, тўғри каналлар эса ~ 58 кж/моль иссиқлик билан тўлади. Каналлардаги бензол молекулаларининг харакатланиши ўта секинлашган. Бензолнинг адсорбция изотермаси МХТНнинг учхадли тенгламаси ёрдамида қониқарли ифодаланади.

Орто-, мета-, пара-ксилолларнинг адсорбцияланиши. HZSM-5 цеолитдаги ксилолларнинг дифференциал адсорбция иссиқликлари 9-расмда (Q_d) келтирилган. Эгри чизиқ мураккаб босқичли кўринишга эга. Умуман олганда босқичлар ва цеолитдаги ксилоллар адсорбцияси қонуниятлари билан яхши боғлиқлик кузатилган. М-ксилолда юқори энергетик соҳа 0.2 ммоль/г гача давом этади. Унда иссиқлик 130 дан 54,8 кж/мольгача пасаяди. Иккинчи, нисбатан паст энергетик соҳа 0,2 дан 0.37 ммоль/г гача давом этади ва бунда иссиқлик 55,2 дан 62,2 кж/мольгача кўтарилади, ва 54.1 кж/мольгача пасаяди, ва учинчи босқичда иссиқлик 54.1 дан 57.4 кж/мольгача ортиши билан мета-ксилол конденсация иссиқлиги сатҳини кесиб ўтиб (43.03 кж/моль) пасаяди. О-ксилолда адсорбциянинг юқори энергетик соҳаси 130 дан 71 кж/мольгача бўлиб, 0,2 ммоль/г гача давом этади. Жами о-ксилолда адсорбциясида 6 та энергетик соҳа кузатилади. п-ксилолда эса 8 та энергетик соҳа кўринишида адсорбция боради.

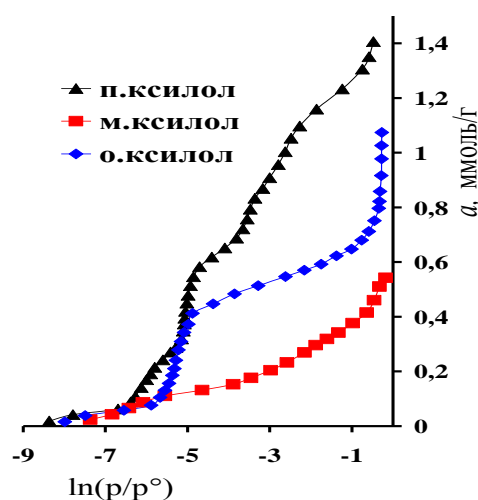
Мета-ксилолнинг адсорбцияси (элементар ячейкага 3 молекула) орто-ксилол адсорбциясига (элементар ячейкага 6 молекула) нисбатан икки марта кичик, улар эса пара-ксилол адсорбциясига (элементар ячейкага 8 молекула) нисбатан кичик. Фоиз нисбатларда пара-ксилол HZSM-5 цеолитини адсорбцион хажмининг 100% га, орто-ксилол – 75% га, мета-ксилол эса – 37.6% га адсорбцияланади. Ксилолнинг энг мақбул локализация жойи тўғри ва зигзагсимон каналларнинг кесишган қисмлари бўлиб, уларда бўшлик диаметри ~ 8 А га тенг. Ҳар бир кесишиш маркази протонга эга (мезбон) бўлиб, ксилол (меҳмон) молекуласининг эгаси ва меҳмон-мезбон орасидаги π -комплекс ҳосил бўлиш жойи ҳисобланади. Q_d эгри чизигининг босқичларга эгаллиги ксилол билан π -комплексларни ҳосил қилувчи адсорбция марказларининг бир жинсли эмаслигини кўрсатади. Бу марказларнинг кислоталиги протонларнинг координацион тўйинмаганлиги билан боғлиқлиги туфайли адсорбция энергияси ўзгаради. Босқичлар сонига қараб маълум кислоталик марказлар сонини аниқлаш мумкин. Адсорбция иссиқлигининг ортишини адсорбат-адсорбент иссиқлигининг адсорбат-адсорбат адсорбция иссиқлигига мос келиши билан боғланади. Лекин

каналлар кесишувида жойлашган ксилол молекулалари орасидаги масофа бу ходиса рўй бериши учун етарлича катта. $a = 0.2$ ммоль/г дан кейинги кузатилган адсорбция иссиқлигининг ортиши цеолитда содир бўладиган структуравий ўзгаришлар билан боғлиқ. HZSM-5 даги пара-ксилол ва хатто мета-ксилолларнинг адсорбция иссиқлигига нисбатан адсорбция иссиқлигининг кескин $a = 0.2$ ммоль/г гача пасайиши мета-ксилолнинг цеолит деворлари билан тўлиқ таъсирлашуви ҳисобига бир қисм энергиянинг йўқотилиши билан боғлиқ.

Маълумки, ZSM-5 цеолитнинг структураси адсорбция жараёнида деформацияга осон учрайди. Бунга сабаб адсорбат молекулаларининг адсорбцияси каналларнинг қисман кенгайишига олиб келган, бу эса ўз навбатида адсорбат-адсорбент таъсирлашувини янада тўлиқ намоён бўлиши ҳисобига иссиқликнинг ортишига олиб келган. 0.2 ммоль/г да минимум



9-расм. HZSM-5 цеолитда 303K да ксилолларнинг дифференциал адсорбция иссиқлиги. Штрихланган чизик – 303K даги ксилолнинг конденсация иссиқлиги.



10-расм. HZSM-5 цеолитда ксилоллар адсорбция изотермаси.

адсорбция иссиқлигидаги адсорбция пара-ксилол адсорбциясига нисбатан 46.2 кж/моль ва HZSM-5 цеолитдаги орто-ксилол адсорбциясига нисбатан паст 15.8 кж/моль иссиқлик билан боради. 10-расмда HZSM-5 цеолитдаги ксилолларнинг адсорбция изотермаси логарифмик координаталарда келтирилган. Расмдан кўриниб турибдики, тўлиқ тўлмаган соҳалардаги мувозанатдаги босим жуда паст, бу ҳосил бўлган π -комплексларнинг мустаҳкамлигидан далолат беради. HZSM-5 цеолитдаги ксилолларнинг адсорбция изотермаси МХТН нинг уч ҳадли тенгламаси билан тўлиқ ифодаланади.

Орто-ксилол тенгламаси:

$$a = 0,518 \exp[-(A/13,45)^8] + 0,299 \exp[-(A/2,96)] + 0,255 \exp[-(A/0,77)^2]$$

Мета-ксилол тенгламаси:

$$a = 0,151 \exp[-(A/16,81)^6] + 0,169 \exp[-(A/7,33)^4] + 0,337 \exp[-(A/1,28)]$$

Пара-ксилол тенгламаси:

$$a = 0,347 \exp[-(A/15,54)^{10}] + 0,392 \exp[-(A/11,53)^9] + 0,706 \exp[-(A/8,01)^3]$$

Бу ерда, a - ммоль/г даги адсорбция, $A = R \cdot T \cdot \ln(P^0/P) - 1$ ммоль газни юзадан (босим P_0) мувозанатдаги газ фазага (босим P) олиб ўтиш учун бажарилган иш.

HZSM-5 даги ксилолларнинг дифференциал мольяр энтропияси (ΔS_a) Гиббс-Гельмгольц тенгламаси асосида изотерма ва адсорбциянинг дифференциал иссиқлигидан ҳисобланган (суюқ ксилол энтропияси бошланғич катталиқ сифатида қабул қилинган):

$$\Delta S_a = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_a - \Delta H_v) + A}{T},$$

Бу ерда ΔH_v -конденсация иссиқлиги, ΔH ва ΔG – энтальпия ва адсорбция жараёнидаги стандарт ҳолатдан то адсорбцияланган ҳолатгача эркин энергия ўзгариши. Умуман олганда эгри чизик манфий соҳада жойлашган. 0.53 ммоль/г гача энтропия тўлқинсимон ортади, яъни -250 ва -170 ж/моль*К дан суюқ ксилол энтропияси соҳасигача ва якунида уни кесиб ўтади. Табиийки, мустаҳкам адсорбция соҳаси паст қийматли энтропия билан тавсифланади, бу адсорбатнинг цеолит матричасида мустаҳкам жойлашишидан далолат беради. Лекин, умуман олганда цеолитдаги адсорбат ҳолати тавсифи бўлиб адсорбциянинг ўртача мольли интеграл энтропияси хизмат қилади, у -40,25 ж/моль*К га тенг бўлиб HZSM-5 матрицадаги ксилолнинг кучли секинлашган ҳолатидан далолат беради.

Адсорбцион мувозанатга келтириш вақтини адсорбцияга нисбатан боғлиқлиги жуда секинлашган (10 соат). Адсорбция ортиши билан тўлқинсимон 1,5 соатгача пасаяди(0.2 ммоль/г) ва бу кўрсаткичда адсорбентни тўйинишигача барқарорлашади. Бошланғич тўйинишлардаги адсорбция тезлигининг пасайиши мета-ксилолнинг йирик молекулаларининг сезиларли кичик юзага эга бўлган каналларда ҳаракатланиш мураккаблигига боғлиқ.

HZSM-5 цеолитидаги ксилолнинг адсорбциясининг тўлиқ термодинамик тавсифлари ўрганилган. HZSM-5 кристаллокимёвий тузилиши билан адсорбцион-энергетик кўрсаткичлари орасидаги боғлиқлик ва HZSM-5 даги ксилолларнинг молекуляр адсорбция механизми аниқланган. Ушбу ишдан олинган ҳулосалар аввал силикалитда ксилолларнинг дифференциал иссиқлик адсорбциясини ўрганишдан олинган ҳулосаларни исботлади, яъни цеолитнинг кириш ойнасидаги кинетик диаметрдан катта бўлган органик молекулалар адсорбцияси цеолитда маълум органофил марказ мавжуд бўлгандагина адсорбцияланиши аниқланди. Силикалитда бу структура дефектлар, ZSM-5 да эса бу алмашинув катионлардир. HZSM-5 цеолит мета-ксилолни 1 протонига тахминан 1 молекула миқдорида ютади, бу умумий сорбцион хажмнинг 37.6 % ни ташкил этади. Ксилолнинг π -комплекси протон билан тўлиқ ва зигзагли каналларнинг кесишган соҳаларида тўпланеди. Орто-ксилолни 1 протонига 2 молекула миқдорида ютади, бу умумий сорбцион хажмнинг 75 % ни ташкил этади. Пара-ксилолни 1 протонига деярли 3 молекула миқдорида ютади, бу умумий сорбцион хажмнинг 100 % ни ташкил этади.

ХУЛОСАЛАР

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

1. HZSM-5 цеолити кристалл структурасида Н катионлари экранлашган ҳолатда жойлашган. Адсорбция жараёнида турли хил ион-молекуляр комплексларни ҳосил бўлишида Н катионлари цеолит структурадаги ён каналчаларидан кесишиш жойларига ва асосий каналларга миграция бўлиши кузатилади. Н катионлари ўлчами кичик бўлганлиги сабабли кўшимча каналларда жойлашади, шунинг учун CO_2 молекулалари билан тўлақонли боғ ҳосил қила олмайди. HZSM-5 цеолитида CO_2 адсорбцияланганда ҳар бир протонларга 2 тадан CO_2 молекулалари кетма-кет адсорбцияланиши аниқланди.

2. HZSM-5 цеолитига н-гептан малекулалари бошланғичдан то охиригى тўйиниш босимиғача бўлган адсорбция иссиқлиги ~ 91 кж/мольни ташкил этади. Каналларнинг кесишган соҳалар ва зигзагсимон каналлардаги адсорбция жуда секинлашган ҳолатда бўлиши аниқланди. н-гептан молекулалари HZSM-5 цеолитининг $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ яъни жами сорбцион ҳажмининг $\sim 0,16 \text{ см}^3/\text{г}$ қисмига адсорбция бўлади. Бу эса бутун адсорбцион ҳажмидан $\sim 11\%$ га кам ва бу 11% лик ҳажм аморф фаза ҳисобланади.

3. HZSM-5 цеолитида бензол адсорбцияси каналларнинг кесишмасида фаол марказлардаги протон ва бензол молекулалари ўзаро ўртача 77 кж/моль иссиқлик билан π -комплекс боғ ҳосил бўлиши билан бошланади. Кейин адсорбатларнинг локалланиши зигзагсимон каналларда ~ 66 кж/моль иссиқлик билан давом этиб, тўғри каналларда ~ 58 кж/моль иссиқликда адсорбцияланади. Каналлардаги бензол молекулаларининг ҳаракатланиши ўта секинлашганлиги маълум бўлди.

4. HZSM-5 цеолитини бутун ҳажмига пара-ксилол 100% (элементар ячайкага 8 молекуладан), орто-ксилол – 75% (элементар ячайкага 6 молекуладан) ва мета-ксилол – $37,6\%$ (элементар ячайкага 3 молекуладан) адсорбцияланади. Каналлар тутатиш соҳаларида протонлар билан орто-, мета-, пара-ксилоллар ўзaro π -комплекс ҳосил қилиб адсорбцияланиши кузатилади.

5. Амалга оширилган тадқиқод натижалари келажакда турли соҳаларда шу жумладан нефт ва нефт маҳсулотларини қуриштириш, тозалаш ва юқори самарали катализатор сифатида ишлатиладиган маҳаллий ҳомашёлардан цеолитлар олишда илмий асос бўлиб хизмат қилади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017.К/Т.35.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ИНСТИТУТЕ ОБЩЕЙ И
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЯКУБОВ ЙУЛДОШ ЮСУПБОВЕВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ В ЦЕОЛИТЕ HZSM-5**

02.00.11 - Коллоидная и мембранная химия

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

Ташкент – 2017

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.1.PhD/K26.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.ionx.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу (www.ziynet.uz.)

Научный руководитель:	<u>Рахматкариев Гайрат Убайдуллаевич</u> доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Исмоилов Ровшан Исмоилович доктор химических наук Бахронов Хаёт Нурович кандидат химических наук, доцент
Ведущая организация:	Национальный Университет Узбекистана

Защита диссертации состоится «___»_____ 2017 года в «___» часов на заседании Научного совета DSc 27.06.2017.К/Т.35.01 при Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан по адресу: 1000170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60, Факс: (99871) 262-76-57. E-mail: ionxanruz@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан по адресу: 1000170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а. Тел.: (99871) 262-56-60

Автореферат диссертации разослан «___»_____ 2017 г.
(реестр протокола рассылки №___ от «___»_____ 2017 г.)

Б.С.Закиров
Председатель научного совета
по присуждению ученых степеней, д.х.н

Д.С.Салиханова
Ученый секретарь научного совета по присуждению
ученых степеней, д.т.н.

С.Т.Тухтаев
Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению ученых степеней, академик АН РУз

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире основную часть топливных материалов (более 60%) получают из нефтяных продуктов. На сегодняшний день в мире получение и изучение физико-химических и энергетических свойств цеолитов, применяемых для очистки и осушки природного газа, нефти, нефтепродуктов от различных примесей, имеет огромное теоретическое и практическое значение. В частности, на основе изучения адсорбционных и каталитических свойств цеолитов, структуры пористости, количества активных центров, силы и природы на высоковакуумной адсорбционной микрокалориметрической установке получены многочисленные данные, которые служат достижению практических и научных результатов.

За годы независимости в стране выполнен ряд научных работ по получению цеолитов для очистки и осушки природного газа и нефтепродуктов от примесей. В частности, на высоковакуумной адсорбционной микрокалориметрической установке получены важные результаты по определению активных центров цеолитов и образованию комплексов адсорбируемых соединений различного молекулярного размера с катионами, расположенными в активных центрах цеолитов. Следует отметить, что несмотря на богатый природный ресурс нашей страны, в частности запасы природного газа и нефти, проводимые работы по их сушке и очистке не соответствуют сегодняшним требованиям. Исходя из третьего направления Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, направленной на «совершенствование промышленности на качественно новый уровень, дальнейшую интенсификацию производства готовой продукции на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий» определены важнейшие задачи. В этом плане в том числе развитии химической промышленности, совершенствование технологии синтеза и получения цеолитов для очистки и осушки нефти и нефтяных продуктов от примесей, активных соединений и разработка новых адсорбентов на их основе имеет особое значение.

На сегодняшний день процессы адсорбции пара и газов являются основными химическими процессами в мире. Поэтому, определенный (четкий) химический состав и строение цеолитов дает возможность их получения и теоретическо-практического применения. Накопление и систематизирование знаний по термодинамическим свойствам процесса адсорбции газа и паров цеолитами, а также более полное исследование механизма адсорбции в адсорбентах имеет большое значение. Для разработки технологии получения адсорбентов с высокими адсорбционными свойствами необходимо научное обоснование решения ряда направлений: определение наноструктуры адсорбентов и анализ взаимных адсорбционных процессов; изучение химической кристаллической структуры адсорбентов используя молекулы неполярного *n*-гептана, квадрупольного диоксида,

углерода, бензола и орто-, мета-, пара-ксилола; изучение конформации ион-молекулярных комплексов при адсорбции и определение термодинамики адсорбции.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан от 4 марта 2015 года УП-4707 «О программе мер по обеспечению структурных преобразований, модернизации и диверсификации производства на 2015-2019 годы», УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» и Постановлением Президента Республики Узбекистан от 23 августа 2017 года ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на 2017-2021», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследований приоритетным направлениям 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. В мире в основном ведутся исследования по изучению структуры цеолитов и местоположению их катионов. Однако, практически нет данных по термодинамическим характеристикам и механизмам процесса адсорбции ароматических, квадрупольных, полярных и неполярных молекул. Из зарубежных ученых, одним из первых, М.М. Дубинин (1960-1980) калориметрическим методом изучил изотермы цеолитов CaA. Xomeritakis, G. Tsaratsis на водородно-катионном ZSM-5 цеолите изучил адсорбцию о-ксилола, м-ксилола и п-ксилолов на активных центрах (1999). Bas Delphine, Goursot Annick, Weber Jacques, Wesolowski Tomasz изучали механизм адсорбции CO₂ цеолитом ZSM-5 (2004). Zhenhao Wena, Daqiang Yanga, Xuan Hea, Yunsheng Lia, Xuedong Zhu изучали физические и химические свойства адсорбции молекул бензола на ZSM-5 цеолите (2016). Польский ученый Wacław Makowski (2006) изучал адсорбцию н-гептана и его гомологов цеолитом ZSM-5 хроматографическим методом.

В нашей стране проф. А.А. Агзамходжаев изучил адсорбцию различных молекул Ангрениским углем, проф. С.С. Хамраев и С.З. Муминов изучили изотермы адсорбции газов и паров цеолитами на вакуумной установке магбена. Проф. Г.У. Рахматкариев изучил дифференциальную теплоту сорбции, изотерму, термокинетику и энтропию аэросила, мусковита, силикагеля, рутила, ZSM-5, А, X и Y других адсорбентов на высоковакуумной адсорбционной калориметрической установке.

Анализ литературных данных указывает на отсутствие данных по механизму и термодинамическе молекулярной адсорбции ароматических, квадрупольных, полярных и неполярных веществ цеолитами типа HZSM-5. Кроме того, в основном имеются сведения по изучению адсорбции рентгенографическими и спектроскопическими методами, а данные исследований калориметрическими методами встречаются редко.

Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ. Диссертационное исследование выполнено в рамках с планом научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии по темам: ФА-Ф7-Т167 “Молекулярно-структурные и термодинамические исследования сорбционных процессов в цеолитах типа А и X, как основа инновационного подхода к локализации производства сорбентов очистки природного газа” (2011-2015); ЕФ 7-ФА-0-11832 “Энергетика, структура и локализация ион-молекулярных комплексов в молекулярном сите ВаУ” (2014-2015) и ОТ-7Ф-52 «Термодинамические свойства многокомпонентных полимерных и полимер-кремнеземных наногибридных систем» (2012-2016 гг.).

Целью исследования является определение изотерм адсорбции и полных термодинамических свойств газов и паров на цеолитах типа HZSM-5.

Задача исследования;

изучение полных термодинамических характеристик адсорбции н-гептана, бензола, диоксида углерода, орто-, мета-, и пара-ксилола в цеолите HZSM-5 с помощью адсорбционно-калориметрического метода;

определение механизма адсорбирования молекул и образовавшихся ион-молекулярных комплексов;

характеристика изотерм адсорбции и описанные их соответствующими уравнениями теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Объектами исследования являются цеолиты HZSM-5 (с составом элементарной ячейки $H_{3,25}Al_{3,25}Si_{92,75}O_{192}$), а также адсорбаты н-гептан, диоксид углерода, бензол, орто-, мета- и пара-ксилолы.

Предметом исследования является химическая модификация, идентификация, физико-химические свойства, сорбция, десорбция, дифференциальная теплота, изотерма, энтропия и термокинетика.

Методы исследований. Для выполнения работы были использованы методы химического, физико-химического, ИК спектроскопического, рентгенографического, калориметрического и дифференциального термокинетического анализов.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

получены прецизионные изотермы и полных термодинамические характеристики (ΔH , ΔF и ΔS) адсорбции н-гептана, диоксида углерода, бензола и орто-, мета-, пара-ксилола в цеолите HZSM-5, также было доказано соответствие экспериментальных данных теорическим данным, полученным с применением двух- и трехчленных уравнении теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ);

установлен ступенчатый характер теплоты адсорбции н-гептана, CO_2 , бензола и орто-, мета-, пара-ксилолов с взаимной адсорбционной корреляцией теплоты высоких ступеней H^+ в составе цеолита;

установлено зависимость адсорбционных свойств цеолитов относительно н-гептана, CO_2 , бензола и орто-, мета-, пара-ксилолов от их строения на цеолите HZSM-5, то есть точное количество катионов водорода и их локализации;

доказано экранированное расположение катионов водорода в кристаллической структуре цеолитов HZSM-5, а также показано, что в процессе адсорбции при образовании различных ион-молекулярных комплексов наблюдается мигрирование катионов водорода по боковым и основным каналам структуры цеолита в связи с их малыми размерами.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

цеолиты HZSM-5 не могут образовывать сильные связи с молекулами CO₂. Установлена ступенчатая адсорбция на цеолитах HZSM-5 - по 2 молекулы CO₂ на каждый протон;

n-гептан адсорбируется на ~0,16 см³/г части из 0,18 см³/г HZSM-5 цеолита. Это на ~11% меньше общей адсорбционной емкости, доказана аморфность 11%-ной емкости;

установлено, что адсорбция бензола вначале протекает на части катионов с образованием π-комплексов, затем в зигзагообразных каналах, далее в прямых каналах и завешается адсорбцией на оставшихся катионах;

установлено, что ксилолы адсорбируются в процентном отношении следующим образом: пара-ксилол заполняет объем HZSM-5 на 100%, орто-ксилол – на 75%, а мета-ксилол – на 37,6%.

Достоверность результатов исследования. Достоверность результатов исследования с использованием химических (аналитическая химия) и физико-химических (рентгенофазовый, ИК-спектроскопический, визуально-политермический) методов анализа, подтверждена опытно-лабораторными испытаниями. Полученные данные статистически обработаны с помощью интервалов средних значений достоверности по критерию Стьюдента.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научной значимостью результатов адсорбционно-калориметрических исследований является теоретическое развитие физической адсорбции, а также изучение основных термодинамических функций по практическим расчетам сорбционных процессов и технических аппаратов.

Практическая значимость результатов исследований в изучении образования ион-молекулярных комплексов молекул с катионами, локализованными в активных центрах и изучение механизма адсорбирования различных молекул с адсорбентами послужат основой для получения и использования новых сорбентов, а также представляют интерес, как справочный материал для использования в специальных курсах по физической и коллоидной химии, читаемой магистрантам в ВУЗах.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов на высоковакуумной адсорбционной калориметрической установке высокоточных данных по полной термодинамической характеристике адсорбции на цеолите HZSM-5 (ΔH , ΔF и ΔS):

полученные результаты на основе дифференциальной теплоты, изотермы, энтропии и термокинетики адсорбирования на цеолите HZSM-5 адсорбционно-калориметрическим методом использован в рамках проекта ОТ-7Ф-52 «Термодинамические свойства многокомпонентных полимер и полимер-кренезем наногибридных систем» (справка Агентства науки и

технологии Республики Узбекистан от 28 августа 2017 года ФТиА-02-11/562) для косвенного анализа степени взаимодействия молекул бензола и ксилола на наноструктурах адсорбентов. Полученные результаты позволили 2-3 раза эффективнее очистить сточных вод гибридными наноконпозиционными сорбентами на основе системы диацетат целлюлоза-кремнезем;

синтезированные новые адсорбенты внедрен в учреждении в Государственного комитета Республики Узбекистан по экологии и охраны окружающей среды для снижения концентрации тяжелых металлов при очистке сточных вод (справка Государственного комитета Республики Узбекистан по экологии и охраны окружающей среды от 15 сентября 2017 года 03/2-3903). Полученные результаты позволили 1,5-2 раза эффективнее очистить сточных вод от катионов Fe^{+3} и Cr^{+6} .

Апробация результатов исследования. Основные результаты исследования доложены и обсуждены на 6 международных и 4 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ. Из них 5 научных статей, в том числе 4 в республиканских и 1 в зарубежном журнале, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 116 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре, объема диссертации.

В первой главе диссертации под названием «**Физико-химические свойства и уникальность активного центра цеолита ZSM-5 (литературный обзор)**» приводится подробная информация о строении каркасов и количестве атомов в активных центрах цеолитов ZSM-5, определенные мировыми учеными различными методами. Кроме того, в данной главе представлены данные о характеристиках процессов, происходящих на границах цеолитов ZSM-5 твердого агрегатного состояния с веществами различного агрегатного состава: паров и газов, в основном охарактеризована адсорбция активных центров с пористой структурой твердых фаз и химия поверхности. Приведены сравнительные характеристики исследований при получения адсорбентов для химической

промышленности между природных адсорбентом и адсорбентами, модифицированными физическими и химическими методами.

Также в данной главе приведен обзор научных достижений зарубежных и отечественных ученых по определению адсорбционных термодинамических свойств и анализу процессов, протекающих в активных центрах сорбентов калориметрическими и другими методами.

Во второй главе диссертации под названием “**Принцип адсорбции диоксида углерода, n-гептана и бензола цеолитом HZSM-5 в уникальном калориметрическом устройстве**” освещены данные по калориметрическому исследованию, а также анализ особенностей и преимуществ вакуумной адсорбционной микрокалориметрической установки, приведены подробные данные особенностей различия полученных результатов, а также адсорбирование молекул диоксида углерода, n-гептана и бензола цеолитом HZSM-5.

В третьей главе “**Адсорбция орто-, мета- и пара-ксилола в цеолите HZSM-5**” диссертации изложен подробный термодинамический анализ адсорбции.

Адсорбция диоксида углерода. Кривая дифференциальных теплот адсорбции (Q_d) CO_2 в цеолите HZSM-5 при 303K приведена на рисунке 1. Наблюдается волнообразное падение теплоты с ростом заполнения. При адсорбции 0,56 ммоль/г кривая достигает уровня теплоты конденсации CO_2 , равной 27 кДж/моль. Далее адсорбируется еще ~0,56 ммоль/г адсорбата с теплотой, близкой к теплоте конденсации. Протяженность первой секции (0,56 ммоль/г) точно соответствует количеству протонов, содержащихся в элементарной ячейке цеолита. Этот участок соответствует ион-квадрупольному взаимодействию CO_2 с протонами с образованием мономерного комплекса CO_2/H^+ в цеолитовой матрице. Учитывая тот факт, что сама цеолитовая матрица не адсорбирует диоксид углерода при температуре 303K, вторую секцию можно отнести к образованию димерного комплекса $(\text{CO}_2)_2/\text{H}^+$ в цеолитовой матрице ZSM-5. Кислотные центры в HZSM-5 неоднородны и сильно отличаются по энергии адсорбции. Первую секцию можно разбить на пять подсекций в соответствии с волнообразной кривой Q_d . Первые 0,06 ммоль/г протонов обладают наиболее сильными кислотными свойствами. Теплота на этом участке снижается от 60 до 42 кДж/моль. Следующие 0,12 ммоль/г протонов адсорбируются с энергией, растущей до 43 кДж/моль и затем падающей до 35 кДж/моль. Третья подсекция (0,2 ммоль/г) Q_d растет до 36 кДж/моль и падает до 30,7 кДж/моль. В четвертой подсекции (0,35 ммоль/г) теплота адсорбции растет до 33,9 кДж/моль и падает до 27,9 кДж/моль. И, наконец, пятая подсекция (0,53 ммоль/г) Q_d растет до 30,7 кДж/моль и падает до теплоты конденсации CO_2 , равной 27 кДж/моль.

Учитывая склонность диоксида углерода к ассоциации, волнообразный характер изменения теплоты адсорбции можно отнести к наложению теплоты адсорбции адсорбат – адсорбат на общий фон взаимодействия адсорбат - адсорбент. При заполнениях более 0.56 ммоль/г происходит

формирование димерного комплекса диоксида углерода с протонами. Более высокий заряд протонов в начальной области заполнения дает более высокие теплоты и поэтому при формировании комплекса со второй молекулой диоксида углерода мы наблюдаем повышение теплоты и прохождение кривой через максимум (a в интервале от 0.58 до 0.67 ммоль/г). Затем теплоты адсорбции лишь незначительно превышают теплоту конденсации, а ближе к насыщению даже ниже теплоты конденсации.

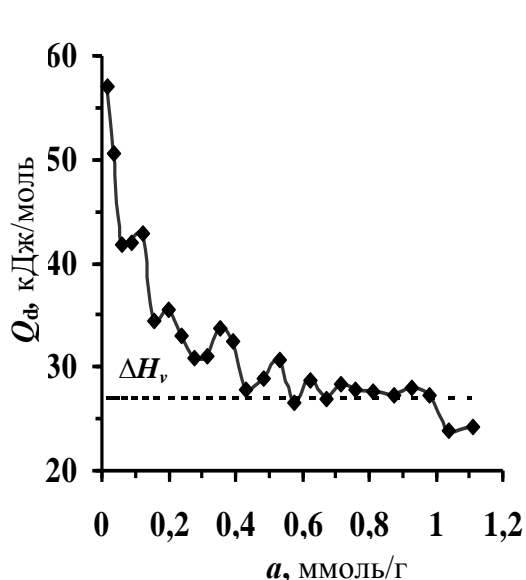


Рисунок. 1-Зависимость дифференциальных теплот (Q_d) адсорбции CO_2 в цеолите HZSM-5 при 303 К от адсорбции (a). Штриховая от адсорбции линия теплота конденсации CO_2 при 303 К.

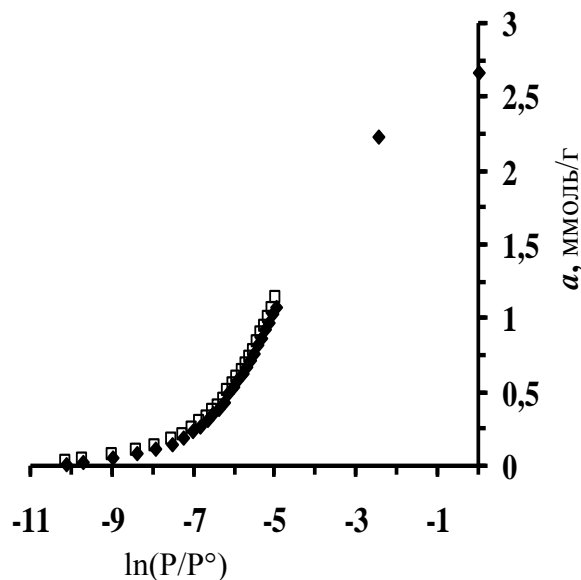


Рисунок. 2 - Изотерма адсорбции диоксида углерода в цеолите HZSM-5 при 303К.
 □ – экспериментальные данные
 ■ – точки, рассчитанные с помощью ТОЗМ

Изотерма адсорбции диоксида углерода в цеолите HZSM-5 представлена в полулогарифмических координатах (рис.2). Равновесные давления при малых заполнениях доходят до $P/P^0=4 \cdot 10^{-5}$. До адсорбции, равной $\sim 0,56$ ммоль/г, что соответствует общему числу протонов, изотерма вогнутая, далее с увеличением адсорбции почти прямолинейна. Изотерма адсорбции CO_2 в цеолите HZSM-5 описана двухчленным уравнением ТОЗМ;

$$a = 1.808 \exp[-(A/12.07)^2] + 0.863 \exp[-(A/13.07)^5],$$

где a - адсорбция в ммоль/г, $A = RT \ln(P^0/P)$ – работа переноса 1 ммоль газа с поверхности (давление P^0) в равновесную газовую фазу (давление P).

Как видно из рисунка 2, расчетная изотерма существенно превышает реальную изотерму. Это вызвано тем, что в нашем опыте у нас нет возможности проводить измерения до насыщения цеолита диоксидом углерода (72 бар). Но, несмотря на это, изотерма адсорбции в исследованной области удовлетворительно описывается двухчленным уравнением ТОЗМ, хотя предельная адсорбция не соответствует реальному заполнению каналов цеолита в условиях проведенного опыта. Для установления реального объема

микропор по диоксиду углерода необходимо измерить изотерму при повышенных давлениях и тогда решится вопрос – насколько проведенная экстраполяция соответствует действительности.

Дифференциальная мольная энтропия адсорбции (ΔS_d) диоксида углерода в цеолите HZSM-5 рассчитана по уравнению Гиббса-Гельмгольца.

Энтропия в целом располагается выше энтропии жидкого диоксида углерода. В соответствии с кривой дифференциальной теплоты адсорбции кривая ΔS_d волнообразно поднимается до заполнения ~ 0.56 ммоль/г, затем она постоянна, а ближе к насыщению продолжает расти. Взаимодействие диоксида углерода с протонами в соотношении 1:1 проходит при более низких значениях энтропии. Формирование димерного комплекса протона с диоксидом углерода $(\text{CO}_2)_2/\text{H}^+$ мало влияет на энтропию и она почти постоянна. Среднемольная энтропия адсорбции равна 40 Дж/моль*К, что значительно выше энтропии жидкого CO_2 и указывает на существенную подвижность адсорбированных молекул в каналах цеолита.

Время установления адсорбционного равновесия в области малых заполнений сорбционного пространства диоксидом углерода (до 0.16 ммоль/г) замедлено и доходит до 1 часа, а остальное пространство заполняется в пределах 12-18 минут.

Адсорбция н-гептана. Дифференциальные теплоты адсорбции н-гептана в цеолите HZSM-5 измерены при температуре 303К. Теплоты адсорбции н-гептана в цеолите HZSM-5 при малых заполнениях (до 0,09 ммоль/г) понижаются от 100 до 90 кДж/моль (рис.3). Причиной завышенных теплот при малых заполнениях являются протоны, с которыми н-гептан взаимодействует за счет индукционного эффекта. Общее число протонов намного больше (0.56 ммоль/г). Однако, заметный вклад в общую энергию адсорбции вносят протоны, обладающие наибольшей кислотностью.

Теплота адсорбции н-гептана в силикалите – чистом кремнеземном аналоге ZSM-5 при нулевом заполнении равна ~ 80 кДж/моль, что на ~ 10 кДж/моль ниже теплоты адсорбции в HZSM-5, если брать от общего уровня кривой Q_d . В эту энергию входят как индукционная, так и дисперсионная составляющие. Учитывая малые размеры протона, вклад дисперсионной составляющей не столь велик. Вклад индукционной составляющей для наиболее кислых центров в общую энергию адсорбции, в основном, составляет ~ 20 кДж/моль. При адсорбции относительно небольших молекул н-углеводородов наблюдается рост теплоты адсорбции, обусловленный коллективным взаимодействием адсорбат-адсорбат между адсорбированными молекулами углеводородов. В случае н. гептана, в целом, мы наблюдаем постоянство теплоты во всей области заполнений (изменения происходят в пределах 2-3 кДж/моль).

По-видимому, молекулы н-гептана с самого начала заполнения плотно упаковываются в каналах цеолита по механизму «конец к концу», а в области завершения сорбции эта структура частично расстраивается и молекулы плотно заполняют энергетически выгодные места. На кривой Q_d в завершающей стадии адсорбции мы находим подтверждение в виде

минимума и последующего максимума. В конце процесса теплота адсорбции резко падает до теплоты конденсации н-гептана.

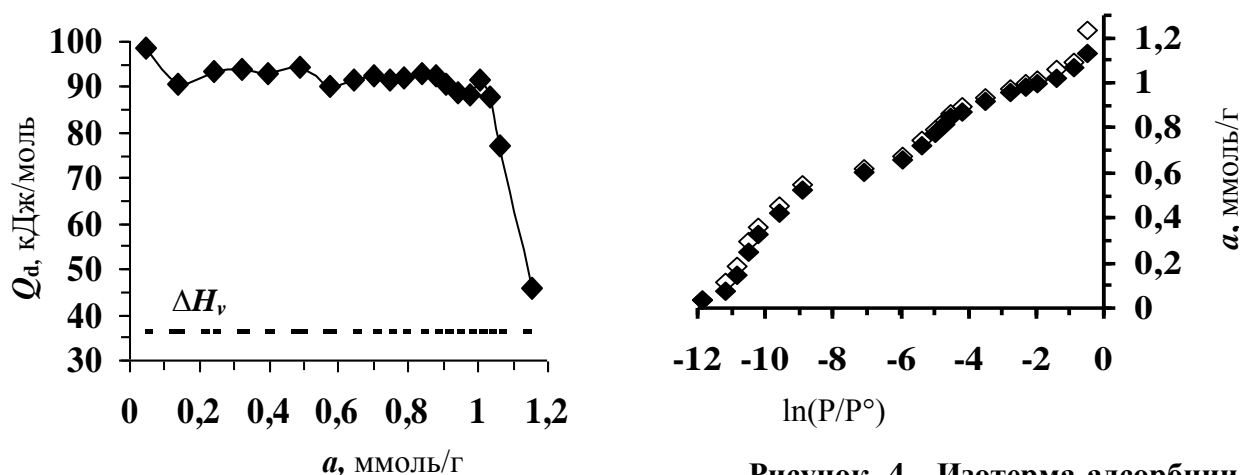


Рисунок. 3 - Дифференциальные теплоты адсорбции н-гептана в цеолите HZSM-5 при 303 К. Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсация при 303 К.

Рисунок. 4 - Изотерма адсорбции н-гептана в цеолите HZSM-5 при температуре 303 К.
 ◇ – Экспериментальные данные.
 ◆ – Точки, рассчитанные с помощью уравнений ТОЗМ .

Изотерма адсорбции н-гептана в цеолите HZSM-5 исследована при температуре 303К (рис.4). При малых заполнениях равновесие устанавливается при относительном давлении $P/P^0=7 \cdot 10^{-6}$, а при насыщении адсорбция доходит до 1,14 ммоль/г при относительном давлении $P/P^0=0,58$ (44,46 мм.рт.ст.). Изотерма линейно растет под определенным уклоном до $a = 0,56$ ммоль/г, что соответствует числу протонов в элементарной ячейке, затем изгибается в сторону оси адсорбции и вновь линейно растет до 0.9 ммоль/г, после чего вновь изгибается в сторону оси адсорбции. Если принять плотность н-гептана в цеолите такой же, как у нормальной жидкости при температуре опыта (303К) и рассчитать объем, занимаемый молекулой н-гептана при насыщении, то получится, что н-гептан занимает $\sim 0,16$ см³/г сорбционного объема цеолита HZSM-5, что на $\sim 11\%$ меньше реального объема (0,18 см³/г). Этот результат указывает на наличие аморфной фазы.

Изотерма адсорбции н-гептана в цеолите HZSM-5 описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a=0,633\exp[-(A/26,72)^9]+0,337\exp[-(A/13,69)^5]+0,351\exp[-(A/2,44)] ,$$

где a - адсорбция в ммоль/г, $A= RT\ln(P^0/P)$ – работа переноса 1 ммоль газа с поверхности (давление P^0) в равновесную газовую фазу (давление P).

Мольная дифференциальная энтропия адсорбции (ΔS_d) н-гептана в цеолите H_{3,25}ZSM-5 (рис.5) рассчитана из изотермы и дифференциальных теплот адсорбции согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца (за ноль принята энтропия жидкого н-гептана). Кривая ΔS_d во всей области заполнения каналов цеолита н-гептаном находится ниже энтропии жидкого н-гептана и имеет очень низкие отрицательные значения. Энтропия до 0,56 ммоль/г, что соответствует числу протонов, приходящихся на элементарную

ячейку HZSM-5, мало меняется с заполнением и, в среднем, находится на уровне ~ -132 Дж/моль*К. Это подтверждает выдвинутый ранее тезис о том, что с самого начала молекулы плотно локализируются именно в местах пересечения прямых и зигзагообразных каналов, где располагаются протоны. Однако длина перекрестья 0,54 нм, а длина н-гептана 1,15 нм, следовательно, часть н-гептана должна выходить или в прямые или зигзагообразные каналы. Длина прямого канала и перекрестья 0,99 нм, зигзагообразного и перекрестья - 1,21 нм. вставка из журнала. Последняя величина очень близка к размеру молекулы н-гептана. Следовательно, наиболее предпочтительным местом локализации адсорбата является вторая пара сегментов. После $a = 0,56$ ммоль/г идет регулярное сближение адсорбирующихся в прямых каналах молекул н-гептана с молекулами, расположенными в перекрестьях, приводящее к снижению энтропии вплоть до -186 Дж/моль*К при 1 ммоль/г.

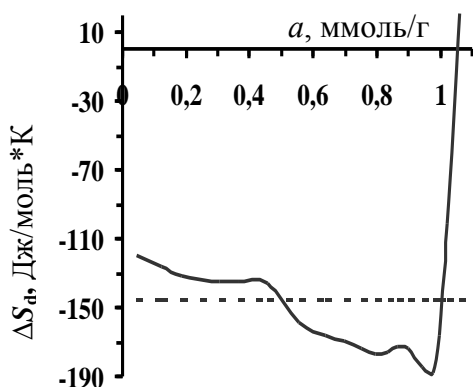


Рисунок. 5 - Дифференциальная мольная энтропия адсорбции н-гептана в цеолите HZSM-5 при 303 К. Штриховая линия - среднемольная интегральная энтропия. За ноль принята энтропия жидкого н-гептана.

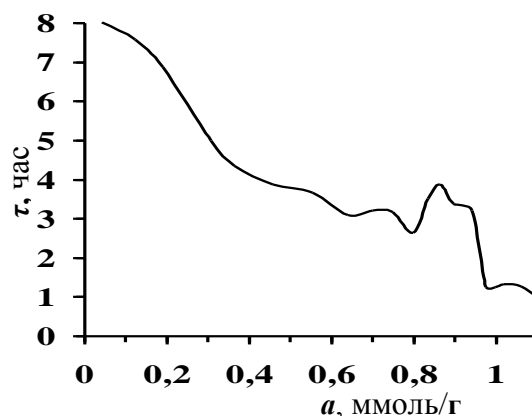


Рисунок. 6 - Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции н-гептана в цеолите HZSM-5 при 303 К

Среднемольная интегральная энтропия адсорбции равна -156 Дж/К*моль, что значительно ниже энтропии жидкого н-гептана и близка к энтропии твердого н-пентана, что указывает на твердоподобное состояние молекул углеводорода в каналах цеолита. Время установления адсорбционного равновесия н-гептана в зигзагообразных каналах и перекрестьях цеолита HZSM-5 (до $a = \sim 0.56$ ммоль/г), сильно замедлено. Оно снижается с более чем 8 часов до ~ 3 часов (рис.6). На этом участке адсорбция протекает в зигзагообразных каналах и перекрестьях. Адсорбция в прямых каналах завершается за ~ 3 часа. В завершающей стадии адсорбция устанавливается за немногим более 1 часа.

При адсорбции н-гептана в цеолите LiZSM-5 молекулы адсорбата заполняют все пространство цеолита с энергией в среднем $93,7$ кДж/моль. Состояние молекул углеводорода в каналах цеолита твердоподобное. Установлено, что цеолит LiZSM-5 содержит незначительное количество

мезопор. В процессе адсорбции *n*-гептана в цеолите HZSM-5 длинная молекула *n*-гептана (11,5 Å) взаимодействует в среднем с 2,64 катионами натрия.

Теплоты адсорбции *n*-гептана в HZSM-5 измерены с помощью микрокалориметра типа Тиана-Кальве при температуре 303 К. Теплота адсорбции с заполнением мало меняется в среднем на 93,7 кДж/моль и при нулевом заполнении составляет ~91 кДж/моль. Вклад индукционной составляющей в общую энергию ~12 кДж/моль. Изотерма адсорбции *n*-пентана в HZSM-5 полностью описывается уравнением ТОЗМ. Состояние *n*-гептана в цеолитовой матрице твердоподобное. Адсорбция в перекрестьях и зигзагообразных каналах сильно замедлена. Адсорбент на ~11% состоит из аморфной фазы. Установлено также, что цеолит HZSM-5 содержит незначительное количество мезопор. В процессе адсорбции *n*-гептана в цеолит HZSM-5 относительно длинная молекула *n*-гептана (11,5 Å) взаимодействует в среднем с 2,64 протонами.

Адсорбция бензола. Нами была исследована адсорбция (*a*) бензола в цеолите HZSM-5 ($H_{3.25}Al_{3.25}Si_{92.75}O_{192}$) при температуре 303К. Кривая дифференциальных теплот адсорбции бензола в цеолите HZSM-5 при 303К приведена на рисунке 7. В области малых заполнений теплота резко падает от 104 до 81 кДж/моль при $a = 0.06$ ммоль/г, затем образует ступеньку на уровне 77 кДж/моль и падают до 67 кДж/моль при $a = 0,21$ ммоль/г. Далее протяженное плато на уровне 66 кДж/моль завершается ступенькой при $a = 0.56$ ммоль/г. Второе протяженное плато на уровне 66 кДж/моль завершается падением теплоты до 40 кДж/моль при $a = 1.23$ ммоль/г. Далее наблюдается незначительная адсорбция бензола, протекающая с теплотой, близкой к теплоте конденсации.

Как уже отмечалось выше, структура ZSM-5 имеет три сегмента, которые могут принимать участие в адсорбции бензола – прямые и синусоидальные каналы, и также их перекрестья. Катионы располагаются в перекрестьях и поэтому высокоэнергетические π -комплексы протона с бензолом (до 0,21 ммоль/г), мы относим к образованию этих комплексов с доступными катионами. Далее мы наблюдаем две протяженные ступеньки на уровне 66 и 58 кДж/моль. По энергетическим данным первая ступень соответствует адсорбции бензола в зигзагообразных каналах, а вторая в прямых каналах. Число адсорбированных в этих каналах молекул должно быть равно (по 0,61 ммоль/г). В нашем случае оно может быть равно этому значению, если к адсорбции бензола в зигзагообразных каналах приплюсовать адсорбцию в перекрестьях. Следовательно, π -комплексы протона с бензолом, сформированные в перекрестьях, должны быть частично погружены в зигзагообразный канал.

Изотерма адсорбции бензола в цеолите HZSM-5 представлена в полулогарифмических координатах (рис.8). Равновесное давление при малых заполнениях доходит до $P/P^{\circ}=5 \cdot 10^{-5}$. Изотерма адсорбции в начальной области линейная, в средней она выпуклая, а в завершающей стадии слегка

вогнутая. Изотерма адсорбции бензола в цеолите HZSM-5 удовлетворительно описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

$$a = 0,305 \exp[-(A/23,63)^{10}] + 0,384 \exp[-(A/18,38)^7] + 1,086 \exp[-(A/3,86)] ,$$

где a - адсорбция в ммоль/г, $A = RT \ln(P^0/P)$ – работа переноса 1 ммоль газа с поверхности (давление P^0) в равновесную газовую фазу (давление P).

Дифференциальная мольная энтропия адсорбции (ΔS_d) бензола цеолитом HZSM-5 рассчитана по уравнению Гиббса-Гельмгольца. Энтропия в целом располагается ниже энтропии жидкого бензола. В области формирования π -комплексов изотерма поднимается от низких отрицательных значений -120 до -40 Дж/моль*К. Далее, в соответствии с двумя ступенями на кривой Q_d , энтропия проходит через два широких минимума.

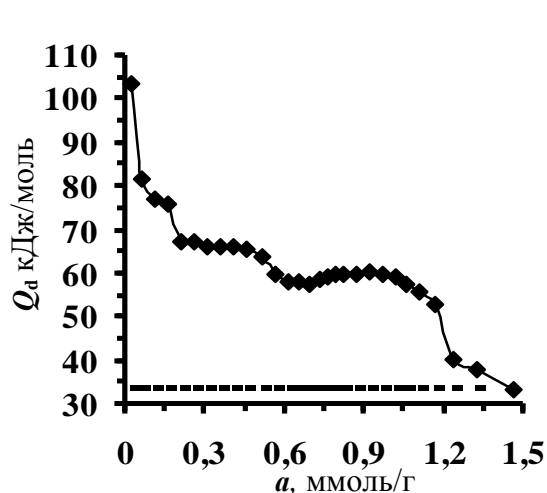


Рисунок.7 - Дифференциальные теплоты адсорбции бензол в цеолите HZSM-5 при 303 К. Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсации при 303 К.

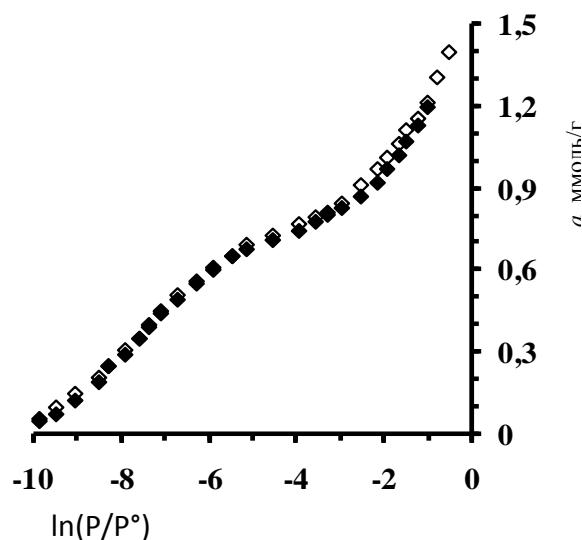


Рисунок. 8 - Изотерма адсорбции бензол в цеолите HZSM-5 при температуре 303 К.

◇ – Экспериментальные данные.

◆ – Точки, рассчитанные с помощью уравнений ТОЗМ.

Среднемольная энтропия адсорбции равна -52 Дж/моль*К, что указывает на существенное ограничение подвижности молекул бензола в каналах цеолита HZSM-5.

Время установления адсорбционного равновесия в области формирования π -комплексов замедлено и доходит до ~7 часов. Адсорбционное равновесие в каналах устанавливается в среднем за 3 часа.

Дифференциальные теплоты адсорбции бензола в цеолите HZSM-5 измерены с помощью дифференциального микрокалориметра типа Тиана-Кальве. Адсорбция бензола в цеолите в HZSM-5 сопровождается формированием π -комплексов бензола с протонами в перекрестьях каналов с теплотой в среднем 77 кДж/моль. Локализуются эти комплексы, по-видимому, в непосредственной близости от зигзагообразных каналов. Зигзагообразные каналы заполняются с теплотой ~66 кДж/моль, а прямые ~ 58 кДж/моль. Подвижность молекул бензола в каналах сильно заторможена.

Изотерма адсорбции бензола удовлетворительно описывается трехчленным уравнением ТОЗМ.

Адсорбция орто-, мета- и пара-ксилола. Дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) ксилола в цеолите HZSM-5 представлены на рисунке 9. Из рисунка видно, что приведенная кривая имеет сложный ступенчатый вид который прерывается волнообразным видом. Несмотря на это можно наблюдать хорошую корреляцию между каждой ступенькой и закономерность адсорбции изучаемого ксилола цеолитом HZSM-5. Адсорбирование мета-ксилола цеолитом происходит трехступенчатым образом, в которой высокоэнергетическая область простирается до 0.2 ммоль/г. В данной области понижение теплоты происходит от 130 до 54,8 кДж/моль. Вторая ступень, которая является относительно низкоэнергетической областью, простирается от 0,2 до 0.37 ммоль/г, а имеет волнообразный вид, где теплота поднимается от 55,2 до 62,2 кДж/моль и падает до 54,1 кДж/моль. Третья ступень, где теплота поднимается от 54,1 до 57,1 кДж/моль и падает, пересекая уровень теплоты конденсации мета-ксилола (43,03 кДж/моль). Адсорбция орто-ксилола (6 молекулы на элементарную ячейку) вдвое меньше мета-ксилола (3 молекул на элементарную ячейку) и оба адсорбата уступают пара-ксилолу (8 молекул на элементарную ячейку). В этом отношении можно рассчитать процентное отношение, где пара-ксилол заполняет объем $H_{3.25}ZSM-5$ на 100%, орто-ксилол – на 75%, а мета-ксилол – на 37.6%, соответственно. Наиболее благоприятным местом для локализации ксилола являются перекрестья прямых и зигзагообразных каналов, где диаметр полости достигает $\sim 8\text{Å}$. Каждое перекрестье, содержащее протон, является хозяином для гостевой молекулы ксилола и местом, где формируется π -комплекс между хозяином и гостем. Кривая Q_d указывает на неоднородность центров ступенчатая адсорбции, с которыми ксилол образует π -комплексы.

В зависимости от кислотности этих центров, которая связана с координационной ненасыщенностью протонов, меняется энергия адсорбции. По ступеням можно подсчитать число центров с определенной кислотностью. Рост теплоты адсорбции обычно связывают с наложением на теплоту адсорбции адсорбат-адсорбент теплоты адсорбции адсорбат-адсорбат. Однако, между молекулами ксилола, расположенными в перекрестьях каналов, достаточно большое расстояние, чтобы проявиться этому эффекту.

Наблюдаемый рост теплоты адсорбции после $a = 0.2$ ммоль/г, по-видимому, как и в случае ксилола, обусловлен структурными изменениями, происходящими в цеолите. Резкое снижение теплоты адсорбции по сравнению с теплотой адсорбции пара-ксилола и даже орто-ксилола в ZSM-5 до $a = 0.2$ ммоль/г связано с потерей части энергии за счет очень плотного контакта мета-ксилола со стенками цеолита, при которой нарастает энергия отталкивая между стенками цеолита и адсорбатом, приводящая к понижению энергии взаимодействия между ними. Адсорбция в минимуме теплоты адсорбции при 0.2 ммоль/г протекает с теплотой на 46.2 кДж/моль ниже, чем

в случае адсорбции пара-ксилола и на 15.8 кДж/моль меньше, чем орто-ксилола в HZSM-5.

На рис.10 представлена изотерма адсорбции ксилола в цеолите HZSM-5 в полулогарифмических координатах. Из рисунка видно, также как и в случае ксилола, области малых заполнений равновесные давления очень низкие, которая является показателем прочности образующихся π -комплексов. Изотерма адсорбции ксилола в цеолите H_{3.25}ZSM-5 полностью описывается трехчленным уравнением ТОЗМ:

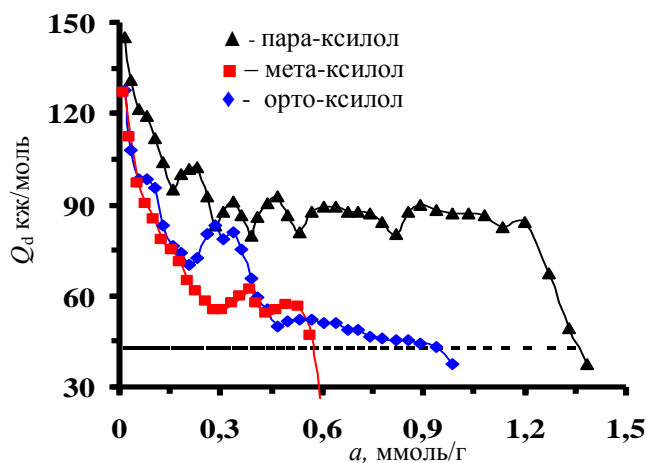


Рисунок. 9 – Дифференциальные теплоты адсорбции ксилол в цеолите HZSM-5 при 303 К. Горизонтальная штриховая линия - теплота конденсация при 303 К.

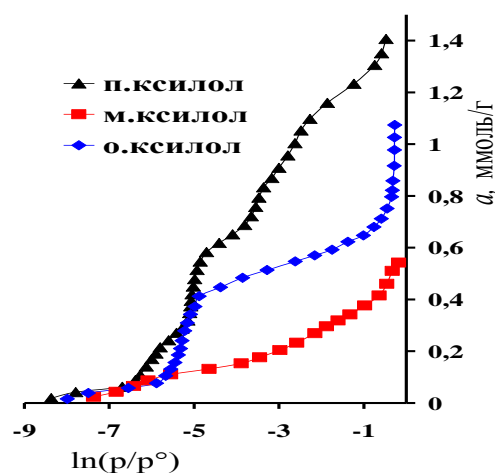


Рисунок. 10 – Изотерма адсорбции ксилол в цеолите HZSM-5 при температуре 303 К.

Орто-ксилол:

$$a = 0,518 \exp[-(A/13,45)^8] + 0,299 \exp[-(A/2,96)] + 0,255 \exp[-(A/0,77)^2]$$

Мета-ксилол:

$$a = 0,151 \exp[-(A/16,81)^6] + 0,169 \exp[-(A/7,33)^4] + 0,337 \exp[-(A/1,28)]$$

Пара-ксилол:

$$a = 0,347 \exp[-(A/15,54)^{10}] + 0,392 \exp[-(A/11,53)^9] + 0,706 \exp[-(A/8,01)^3]$$

где a - адсорбция в ммоль/г, $A = R \cdot T \cdot \ln(P^0/P)$ – работа переноса 1 ммоль газа с поверхности (давление P^0) в равновесную газовую фазу (давление P). Мольная дифференциальная энтропия адсорбции (ΔS_d) ксилола в HZSM-5 рассчитана из изотермы и дифференциальных теплот адсорбции согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца (за нуль принята энтропия жидкого ксилола):

$$\Delta S_a = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_a - \Delta H_v) + A}{T},$$

где ΔH_v -теплота конденсации, ΔH и ΔG – изменение энтальпии и свободной энергии в процессе адсорбции от стандартного состояния до адсорбированного.

В целом вся кривая расположена в отрицательной области. До 0,53 ммоль/г энтропия волнообразно повышается от -250 и -180 Дж/моль*К до уровня энтропии жидкого ксилола и в конце пересекает его. Таким образом, область прочной адсорбции описывается низкими значениями энтропии, что свидетельствует о прочной локализации адсорбата в матрице цеолита. Однако, характеристика состояния адсорбата в цеолите является среднемолярная интегральная энтропия адсорбции, которая равна -40.25 Дж/моль*К, что свидетельствует о сильно приостановленном состоянии ксилола в матрице HZSM-5.

Зависимость времени установления адсорбционного равновесия от адсорбции при малых заполнениях сильно замедлена (7,5 час). С ростом адсорбции волнообразно снижается до 1.5 часа при 0.2 ммоль/г. На этом уровне стабилизируется до насыщения. Замедленная кинетика адсорбции при малых заполнениях связана с трудностью продвижения крупных молекул (мета-ксилола) через каналы, имеющие заметно меньшее сечение, чем адсорбат.

В проделанных экспериментальных работах детально исследованы полные термодинамические характеристики адсорбции ксилола в цеолите HZSM-5. А также рассчитана корреляция между адсорбционно-энергетическими характеристиками и кристаллохимическим строением HZSM-5 и выявлен молекулярный механизм адсорбции ксилола в HZSM-5 во всей области заполнений. Полученными данными по проведенным экспериментальным работам, подтвержден вывод, который сделан ранее на основании изучения дифференциальных теплот адсорбции ксилола в силикалите (безкатионный цеолит ZSM-5), где описывается адсорбция органических молекул, кинетический диаметр которых превышает входное в цеолит окно, возможна в том случае, если цеолит содержит какой-либо органотфильный центр.

В силикалите данное явление является дефектом структуры, а в ZSM-5 обменные катионы. Цеолит HZSM-5 адсорбирует мета-ксилол в количестве, равном 1 молекуле на один протон, что составляет 37.6% всего сорбционного объема. π -Комплекс ксилола с протоном локализуется в перекрестье прямых и зигзагообразных каналов. На один протон орто-ксилола адсорбируется приблизительно две молекулы адсорбата, что составляет 75 % общего сорбционного объема. На один протон пара-ксилола адсорбируется приблизительно 3 молекулы адсорбата, что составляет 100 % общего сорбционного объема цеолита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными научными и практическими результатами, полученными при выполнении диссертационной работы, являются:

1. В кристаллической структуре цеолита HZSM-5 наблюдается экранированное расположение катионов H^+ . Наблюдается миграция катионов водорода в основные и боковые каналы в структуре цеолита. Вследствие

малых размеров катионов H^+ они размещаются в боковых каналах, поэтому не могут полностью образовать связи с CO_2 . Определена ступенчатая адсорбция CO_2 на цеолитах с образованием адсорбционных комплексов с двумя молекулами диоксида углерода.

2. Теплота адсорбции с заполнением мало меняется и при нулевом заполнении составляет ~ 91 кДж/моль. н-гептан в цеолите HZSM-5 заполняет $0,18 \text{ см}^3/\text{г}$, т.е. заполняется $\sim 0,16 \text{ см}^3/\text{г}$ место от общего объема цеолита, что на $\sim 11\%$ меньше от общего адсорбционного объема. Адсорбент на $\sim 11\%$ состоит из аморфной фазы. Адсорбция в перекрестьях и зигзагообразных каналах сильно замедлена.

3. Адсорбция бензола в цеолите в HZSM-5 сопровождается формированием π -комплексов бензола с протонами в перекрестьях каналов с теплотой в среднем 77 кДж/моль. Зигзагообразные каналы заполняются с теплотой ~ 66 кДж/моль, а прямые ~ 58 кДж/моль. Подвижность молекул бензола в каналах сильно заторможена.

4. Цеолит HZSM-5 адсорбирует мета-ксилол в количестве 37.6% (3 молекулы на элементарную ячейку), орто-ксилол 75% (6 молекул на элементарную ячейку), и пара-ксилол 100% (8 молекулы на элементарную ячейку) всего сорбционного объема. π -Комплекс для всех видов ксилола с протоном локализуется в перекрестье прямых и зигзагообразных каналов.

5. Проведенные исследовательские работы послужат научным обоснованием при получении адсорбентов для сушки и очистки нефти и нефтепродуктов, а также при получении высокоэффективных катализаторов на основе местного сырья.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE
DSc27.06.2017.K/T.35.01 AT INSTITUTE OF GENERAL AND
INORGANIK CHEMISTRY AND TASHKENT
CHEMIKAL - TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIK CHEMISTRY

YAKUBOV YULDOSH YUSUPBOEVICH

**THERMODYNAMICS OF ION-MOLECULAR COMPLEXES
FORMATION IN HZSM-5 ZEOLITE**

02.00.11 – Colloid and membrane chemistry

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

Tashkent-2017

The dissertation subject of Doctor of Philosophy (PhD) is registered at Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2017.1.PhD/K26

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

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

Research supervisors:

Rakhmatkariyev Gairat Ubaydullayevich

doctor of chemical sciences, professor

Official Opponents:

Ismailov Rovshan Ismailovich

doctor of chemical science

Baxronov Xayot Nurovich

doctor of philosophy, docent

Leading organization:

National University of Uzbekistan

Defense will take place on _____ 2017 at _____ o'clock at the meeting of scientific council DSc 27.06.2017.K/T.35.01 under Institute of General and Inorganic Chemistry and Research Center of Chemistry Tashkent Chemical - technological Institute. Address: 77-a, Mirzo Ulugbek Street, Mirzo Ulugbek District, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60, Fax: (99871) 262-79-90, e-mail: ionxanruz@mail.ru.

Dissertation can be reviewed at the Information-resource Centre at the Institute of General and Inorganic Chemistry of AS RUz (registration number ____). (Address: 77-a, Mirzo Ulugbek Street, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60).

Abstract sent out on ____ of _____ 2017 year
(mailing report No ____ on _____ 2017 year).

B.S.Zakirov

Chairman of scientific council on awarding of
scientific degree, d.ch.s.

D.S.Salihanova

Scientific secretary of scientific council on award of
scientific degree, d.t.s.

S.Tuhtaev

Chairman of scientific seminar at scientific council on
awarding of scientific degree, d.ch.s., prof.,
academician

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research is to study isotherms and full thermodynamic behaviours of gases and vapours on zeolite type of HZSM-5.

The subject of the research work: there are HZSM-5 (with composition of elementary units of $H_{3,25}Al_{3,25}Si_{92,75}O_{192}$), as well as adsorbates namely n-heptane, carbon dioxide, benzene, orthos-, meta- and pair-xylene.

The scientific novelty of the research work is the following:

there have been presented the precision data of isotherms and complete thermodynamic behaviours (ΔH , ΔF and ΔS) adsorption of n-heptane, carbon dioxide, benzene, orthos-, meta- and pair-xylene in HZSM-5 zeolite, as well as accordance of two- and trinomial equations on theory of volume filling of micro pores (VOM) by stepped behaviour has been proved;

there has been established the stepped behaviour of adsorption heat of n-heptane, carbon dioxide, benzene, orthos-, meta- and pair-xylene with mutual adsorptive correlation of high stages of H^+ heat in the zeolites;

there has found the dependency of zeolites' structure upon adsorptive properties of n-heptane, carbon dioxide, benzene, orthos-meta- and pair-xylene on HZSM-5 zeolites, that is accurate numbers of hydrogen cations and their localization;

there has been proved screen arrangement of hydrogen cations in the crystalline structure of HZSM-5. In the process adsorption during the formation of various ion-molecular complexes migration of hydrogen cations on sides and the main canals of the zeolites structures is shown, as well. It is observed that filling hydrogen cations by sides canals due to their minimum sizes.

Implementation of the research results. On the basis of the introduction resulted high-precision data on complete thermodynamic behaviour of adsorption (ΔH , ΔF and ΔS) on HZSM-5 zeolites the high-vacuum adsorption calorimeter:

The results obtained on the basis of differential heat, isotherm, entropy and thermokinetics of adsorption on zeolite HZSM-5 were used by the adsorption-calorimetric method within the framework of the project OT-7Φ-52 "Thermodynamic properties of multicomponent polymers and polymer-silica nano-hybrid systems" (reference ΦT and A-02-11/562 from August 28, 2017 by committee on coordination of developing science and technologies) for the indirect analysis of the degree of interaction of molecules of benzene and xylene on nanostructures of adsorbents. The results obtained made it possible to cleanse wastewater 2-3 times more efficiently with hybrid nanocomposite sorbents on the basis of the cellulose-silica diacetate system;

Synthesized new adsorbents were applied at the institution of the State Committee of the Republic of Uzbekistan on ecology and environmental protection to reduce the concentration of heavy metals in wastewater treatment (reference 15.09.2017 №03/2-3903 committee on environmental protection and ecology of Uzbekistan). The results obtained made it possible to purify effluent from Fe^{+3} and Cr^{+6} cations 1.5-2 times more efficiently

The structure and volume of the thesis. The thesis consists of an introduction, three chapters, conclusion, a list of literature and applications. The volume of the thesis is 116 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть, I part)

1. Г.У. Рахматкариев, Й.Ю. Якубов, С.Д. Курбонов, Ф.Г. Рахматкариева. Изотерма и теплоты адсорбции диоксида углерода в цеолите HZSM-5 // Композиционные материалы. – Ташкент, 2014. -№ 4. -С. 12-14. (02.00.00, № 4);
2. Г.У. Рахматкариев, Й.Ю.Якубов, Ф.Г. Рахматкариева. Изотермы, дифференциальные изостерические теплоты и энтропии адсорбции н-гептан в цеолите HZSM-5 // Композиционные материалы. – Ташкент, 2015. -№ 1. -С. 16-18. (02.00.00, № 4);
3. Г.У. Рахматкариев, Й.Ю.Якубов, Ф.Г. Рахматкариева. Теплоты адсорбции паров бензола в цеолите HZSM-5 // Композиционные материалы. – Ташкент, 2015. -№ 2. -С. 25-29. (02.00.00, № 4);
4. Г.У. Рахматкариев, Й.Ю. Якубов, Ф.Г. Рахматкариева. Дифференциальные теплоты адсорбции мета-ксилола в $H_{3,25}ZSM-5$ // УзМУ хабарлари. – Ташкент, 2016. -№ 3/2. -С. 264-267. (02.00.00, № 12);
5. Y. Yakubov, G. Rakhmatkariev, F. Rakhmatkarieva. Adsorption energetics of gases in $H_{3,25}ZSM-5$ zeolite // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna (Austria), May–June. 2016. -№ 5–6. -PP. 79-83. (02.00.00, № 2);

II бўлим (II часть, II part)

1. Г.У. Рахматкариев, Й.Ю. Якубов, Ф.Г. Рахматкариева. Механизм адсорбции н-гептана и диоксида углерода в HZSM-5 // Химический журнал Казахстана – Алмата, 2015. -№ 3. -С. 410-416.
2. Й.Ю.Якубов. Изотерма адсорбции диоксида углерода в цеолите HZSM-5 // Республика ёш олимлар илмий-амалий конференцияси маъруза тезислар тўплами – Ташкент, 2014 йил 18 декабр. -С. 184-185.
3. Й.Ю.Якубов. Дифференциальные теплоты адсорбции диоксида углерода в цеолите HZSM-5 // Республика ёш олимлар илмий-амалий конференцияси маъруза тезислар тўплами – Ташкент, 2014 йил 18 декабр. -С. 185.
4. Й.Ю.Якубов, Г.У.Рахматкариев. Изотерма, теплоты и термокинетика адсорбции бензола в цеолите HZSM-5 // Всероссийская конференция с международным участием “Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности” Москва-Клязьма, 2015 г. -С. 109.
5. Й.Ю.Якубов, Г.У.Рахматкариев. Изотерма, теплоты и энтропия адсорбции н-гептана в цеолите HZSM-5 // Всероссийская конференция с международным участием “Актуальные проблемы теории адсорбции,

пористости и адсорбционной селективности” Москва-Клязьма, 2015 г. -С. 108.

6. Г.У Рахматкариев, Й.Ю.Якубов, Ф.Г. Рахматкариева. Энтропия и термокинетика адсорбции диоксида углерода в цеолите HZSM-5 // Международная научно –техническая конференция «Состояние и перспективы инновационных идей и технологий в области нефтехимии» г.Фергана, 15-16 октября 2015 г. -С. 295-297.

7. Й.Ю.Якубов. Изотерма адсорбции диоксида углерода в цеолите HZSM-5 // Республика ёш олимлар илмий-амалий конференцияси маъруза тезислар тўплами– Ташкент, 2015 йил 22 декабр. -С. 453-455.

8. Y. Yakubov, G. Rakhmatkariev. Investigation of ortho-xylene adsorption in H_{3.25}ZSM-5 // XVIII international scientific and practical conference «International Scientific Review of the Problems and Prospects of Modern Science and Education» USA, Boston, July 08, 2016, -№ 10 (20). -PP. 6-10.

9. Й.Ю.Якубов. Мольная дифференциальные энтропия адсорбции *мета*-ксилола в цеолите H_{3.25}ZSM-5 // Республика ёш олимлар илмий-амалий конференцияси маъруза тезислар тўплами – Ташкент, 2016, 14 декабр. -С. 38.

10. Й.Ю.Якубов, Г.У.Рахматкариев. Теплоты адсорбции *мета*-ксилола в цеолите HZSM-5 // Всероссийская конференция с международным участием “Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности” Москва-Клязьма, 2016 г. -С. 159-160.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журналі» тахририятида
тахрирдан ўтказилди.

Бичим 60x84¹/₁₆. Риограф босма усули. Times гаранитираси.
Шартли босма табағи 3. Адади 100. Буюртма № 5

“ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси” босимахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.

