

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
DSc.02/30.12.2019. K/T.35.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI**

**OYDINOV MUXLIS XOLIQLU O'G'LI**

**BOYITILGAN AKF-78 MARKALI ANGREN KAOLINIDAN  
FOYDALANIB, SINTETIK NaA SEOLITINI OLIH VA ULARNING  
ADSORBSION XUSUSIYATLARI**

**02.00.11 – Kolloid va membrana kimyosi**

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

**Toshkent–2024**

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

**Oydinov Muxlis Xoliqul o'g'li**

Boyitilgan AKF-78 markali Angren kaolinidan foydalanib, sintetik NaA zeolitini olish va ularning adsorbsion xususiyatlari ..... 3

**Ойдинов Мухлис Холиқул ўғли**

Получение синтетических цеолитов Na-A с использованием обогащенного Ангреноского каолина марки АКФ-78 и их адсорбционные свойства ..... 21

**Oydinov Mukhlis Xoliqul o'g'li**

Preparation of synthetic NaA zeolite using enriched AKF-78 grade Angren kaolin and their adsorption properties ..... 39

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

**Список опубликованных работ**

List of published works ..... 43

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
DSc.02/30.12.2019. K/T.35.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI**

**OYDINOV MUXLIS XOLIQLU O'G'LI**

**BOYITILGAN AKF-78 MARKALI ANGREN KAOLINIDAN  
FOYDALANIB, SINTETIK NaA SEOLITINI OLIH VA ULARNING  
ADSORBSION XUSUSIYATLARI**

**02.00.11 – Kolloid va membrana kimyosi**

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

**Toshkent–2024**

**Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.2.PhD/K800 raqam bilan ro'yxatga olingan.**

Dissertatsiya Umumiy va noorganik kimyo institutida bajarilgan.

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

**Ilmiy rahbar:**

**Abduraxmonov Eldor Baratovich**  
kimyo fanlari doktori, katta ilmiy xodim

**Rasmiy opponentlar:**

**Ergashev Oybek Karimovich**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Xandamov Davron Abduqodirovich**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Yetakchi tashkilot:**

O'zbekiston Milliy Universiteti

Dissertatsiya himoyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.02/30.12.2019. K/T.35.01 raqamli ilmiy kengashning 2024 yil «3» oktyabr soat 10<sup>00</sup> da o'tadigan majlisida bo'ladi (Manzil: 100170, Toshkent, Mirzo Ulug'bek ko'chasi, 77-A. Tel.: (99871) 262-56-60, faks: (99871) 262-79-90, e-mail: [ionx@academy.uz](mailto:ionx@academy.uz)).

Dissertatsiya bilan Umumiy va noorganik kimyo instituti instituti Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (16 -raqam bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 100170, Toshkent, Mirzo Ulug'bek ko'chasi, 77-A. Tel.: (99871) 262-56-60, faks: (99871) 262-79-90.

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil «18» sentyabr kuni tarqatildi.  
(2024 yil «18» sentyabrdagi № 16- raqamli reestr bayonnomasi)



**B.S. Zakirov**

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash raisi, k.f.d., prof.

**D.S. Salixanova**

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash kotibi, t.f.d., prof.

**I.D. Eshmetov**

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar raisi, t.f.d., prof.

## **KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiya annotatsiyasi)**

**Dissertatsiya mavzusini dolzarbligi va zaruriyati.** Bugungi kunga kelib dunyo miqyosida yuqori sorbsion xususiyatlarga ega adsorbentlardan texnologik maqsadlar yo'lida foydalanish keng miqyosda joriy etilgan bo'lib, neftni qayta ishlashda katalizator sifati va uglevodorodlarni ajratishda, tabiiy gazlarni chuqur quritishda keng miqyosda ishlatiladi. Hozirgi paytda seolitlarni bentonit, kaolin, nefilin kabi xomashyolar asosida sintezi qilib olish borasida ko'plab tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Yoqilg'ilar sifatini oshirishda sintetik seolitlardan foydalanish ekologik muvozanatni saqlash imkonini beradi. Shu sababli sintetik seolitlarga bo'lgan talab oshib bormoqda. Neft-gaz sanoati mahsulotlarini qo'shimchalardan tozalashda, katalitik jarayonlarda qo'llaniladigan import seolitlar o'rnini bosuvchi mahalliy xomashyolar asosida olinadigan mikrog'ovakli adsorbentlar olish ilmiy va amaliy muammolarni yechishda muhim ahamiyatga ega.

Dunyoda tarkibida kremniy va alyuminiy oksidlari tutgan xomashyolar asosida seolitlarni sintez qilish, neftni qayta ishlashda katalizatorlar, tabiiy gazlarni quritish texnologiyasini yaratish sohasida ko'plab ilmiy tadqiqotlar amalga oshirilmoqda. Bunda, seolitlar sintez vaqtini optimallashtirish hamda iqtisodiy tarafdin qulay usullarni ishlab chiqish; seolit olishda kerak bo'ladigan xomashyolarning nisbatlarini aniqlash; sintezlangan seolitlarda qutbli va qutbsiz molekulalar adsorbsiyasini o'rganish, adsorbent-adsorbat ta'sirlashish mexanizmini tatqiq qilish; adsorbsiya izotermalarini aniqlashda mikrog'ovaklar hajmiy to'yinish nazariyasi (MHTN) tenglamalari yordamida g'ovaklar hajmini tavsiflash; seolitlarning sorbsion-struktura xossalari aniqlashga alohida e'tibor berilmoqda.

Mamlakatimizda neft-gaz kimyosi sanoatini rivojlanishi natijasida zamonaviy ishlab chiqarish quvvatlarini barpo etish, raqobatbardosh va sifatli mahsulotlar turlari va hajmining kengayishi kuzatilmoqda. Natijada neft-gaz sanoati korxonalarida gazlarni quritish, tozalash hamda texnik oqova suvlarni tozalash jarayoni uchun seolitlar sintez qilish va ularning adsorbsion xususiyatlarini o'rganish bo'yicha ilmiy va amaliy natijalarga erishilmoqda. O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirishga qaratilgan Yangi O'zbekistonning Taraqqiyot strategiyasining uchinchi yo'nalishida «Neft-gaz sohasida transformatsiya jarayonlarini jadallashtirish orqali tabiiy gaz ta'minotida ijtimoiy himoya kafolatlari belgilangan holda bozor mexanizmlarini joriy etish» 1 vazifasi belgilangan. Bu borada mamlakatimizda ularni neft-gaz sanoatida qo'shimchalardan tozalashda yuqori effektiv adsorbsion xususiyatga ega adsorbentlarni sintez qilish bugungi kunda muhim ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2020 yil 21 avgustdagi PQ-4805 «Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini

---

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

o'shiring chora-tadbirlari to'g'risida»gi, 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-son O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirishga qaratilgan «2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida»gi Farmoni, 2022 yil 30 oktyabrdagi PQ-388-son «Kimyo va gaz-kimyo sanoatini strategik rivojlantirishning maqsadli dasturini tasdiqlash to'g'risida» qarori hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

**Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishi ustuvor yo'nalishlariga mosligi.** Ushbu tadqiqot ishi Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. «Kimyo texnologiyalari va nanotexnologiyalar» ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

**Muammoning o'rganilganlik darajasi.** Dunyodagi ilmiy-texnologik adabiyotlarda yuqori adsorbsion xususiyatga ega seolitlarni kaolin asosida olish bo'yicha B Bananezhad, M R Islami, E Ghonchepour, D. Boukadir, N. Bettahar, V. Yu. Prokof'ev, N. E. Gordina, C. A Rios, C. D. Williams, M. J. Maple, M. Xu, M. Cheng, X. Bao, X. Liu, D. Tang va boshqa ko'plab olimlar ilmiy tadqiqot olib borishgan.

Yurtimizda k.f.d., professor G.U. Raxmatkariyev rahbarligi ostida ilmiy maktabga asos solingan bo'lib, ushbu maktab vakillari bo'lgan Ergashev O.K., Raxmatkariyeva F.G., Baxronov X.N., Abduraxmonov E.B., Jumayeva D.J., Yakubov Y.Yu., Abdulxayev T.D., Koxxarov M.X., Doliyev G'.A. va boshqa olimlar tomonidan A, X, Y va ZSM-5 tipidagi seolitlarni, gil minerallarni, muskovit, silikagel, rutil va boshqa adsorbentlarni YuVAK qurilmasi (yuqori vakuumli adsorbsion kalorimetrik) yordamida namunalarda boradigan adsorbsiyaning izotermasi, entropiyasi, differensial issiqligi va termokinetikasi o'rganilgan.

Mazkur yo'nalishdagi adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatdiki, seolitlarni sintez qilish va ulardagi adsorbsiya xususiyatlarini o'rganish borasida ko'plab taniqli chet el olimlari hamda o'zbek olimlari ilmiy tadqiqotlar olib borishgan.

Shuni takidlab o'tish lozimki, ayni paytgacha tabiiy kaolin asosida seolit sintez qilish jarayonida vaqt va energiya sarfini kamaytirish, optimal sintez usullarini yaratish hamda mazkur seolitlarning fizik-kimyoviy, adsorbsion xususiyatlarini o'rganish borasida yetarlicha tadqiqotlar olib borilmagan.

**Dissertatsiya tadqiqoti bajarilgan ilmiy-tadqiqot muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejasi bilan bog'liqligi.** Dissertatsiya tadqiqoti Umumiy va noorganik kimyo instituti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining FA-F-7-010 raqamli «Nanostrukturali fojazit tipidagi seolitlar panjarasi yuzasida ion-molekulyar klasterlarni energetikasi, tuzilishi va joylashishi» (2017-2020 yy.) va «Alyuminiy va kremniy oksidlari bo'lgan import adsorbentlari o'rnini bosish, adsorbsiya nazariy asoslarini rivojlantirish maqsadida asosi kaolin bo'lgan adsorbent mikrog'ovaklari va yuzalarida suv bug'i, metil va etil spirtlari va boshqa birikmalarni sorbsiya energetikasini tadqiq etish» va «Qator sorbentlarni import o'rnini bosish va adsorbsiya nazariy asoslarini rivojlantirish maqsadida seolit, ko'mir adsorbentlari yuzasida sulfidlar va boshqa birikmalarni

sorbsiya energetikasini tadqiq etish» (2022 y.) mavzusidagi fundamental loyihalari va byudjet dasturini bajarish doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi** AKF-78 markali Angren kaolini va  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asosida NaA seoliti olish va uning adsorbsion xususiyatlarini aniqlashdan iborat.

**Tadqiqotning vazifalari.**

AKF-78 markali Angren kaolini va  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asosida gidrotermal usul orqali adsorbentlar olish usulini taklif etish;

Kremniy va alyuminiy oksidlarini tarkibida saqlagan mahalliy xom ashyolardan sintetik seolitlar olishning maqbul sharoitlarini aniqlash;

Sintez qilingan seolitlarning tuzilishini rentgenfazaviy analiz, IQ-spektroskopda o'rganish;

Olingan hom ashyolarga suv molekulalarining adsorbsiya izotermalarini aniqlash;

Adsorbsiya izotermalarini o'rganish va sorbsion-struktura xususiyati hamda g'ovaklar hajmini mikrog'ovaklarning hajmiy to'yinish nazariyasi tenglamalari yordamida tavsiflash;

AKF-78 markali Angren kaolinidan sintezlangan adsorbentlarda suv va karbonat angidridi (CO<sub>2</sub>) bug'lari adsorbsiyasini, adsorbent-adsorbat ta'sirlashish mexanizmlarini aniqlash.

**Tadqiqotning obekti** sifatida AKF-78 markali Angren kaolini va  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asosida olingan sintetik seolit – NaA adsorbenti, suv va karbonat angidridi (CO<sub>2</sub>) molekulalari olingan.

**Tadqiqotning predmeti** mahalliy xomashyo (kaolin) asosida import o'rnini bosuvchi seolitlarni sintez qilish usullari, seolitni neft-gaz sanoat mahsulotlarini tozalash jarayonlaridagi ishtiroki hamda ularning kolloid-kimyoviy, adsorbsion xossalari (adsorbent-adsorbat ta'sirlashish mexanizmi) tashkil etadi.

**Tadqiqotning usullari.** Dissertatsiya ishida fizik (IQ-spektroskopiya, rentgenofazaviy analiz) va kolloid-kimyoviy kalorimetriya, yuqori vakuumli kalorimetrik qurilmasi va boshqa) tadqiqot va tahlil usullari qo'llanilgan.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat:

Boyitilgan AKF-78 markali Angren kaolini va  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan foydalanib, sintetik mikrog'ovakli seolit olish usuli yaratilgan;

650°C da qizdirilgan AKF-78 markali Angren kaolini va  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ning 2,2:1 nisbatdagi aralashmasini NaOH eritmasi bilan gidrotermal ishlov berish orqali sintetik mikrog'ovakli NaA seoliti olingan;

Olingan seolitning kristall o'lchami  $D=1.79 \cdot 10^{-10}$  m dan  $4.9 \cdot 10^{-8}$  m gacha, dislokatsiya zichligi  $\delta=10^{14}$  m<sup>-2</sup> dan  $10^{17}$  m<sup>-2</sup> gacha, panjaralararo deformatsiya  $\varepsilon=0,019$  dan 0.24 gacha qiymatlari isbotlangan;

Termik ishlov berilgan AKF-78 markali Angren kaolini va  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan foydalanib olingan sintetik mikrog'ovakli NaA seolitning intensivlik

cho‘qqilari, Linde Na-A seolitning intensivlik cho‘qqilariga mos kelishi aniqlangan;

Sintetik mikrog‘ovakli NaA seolitlarga suv bug‘i adsorbsiyasining differensial issiqliklari to‘lqinsimon pog‘onali ko‘rinishda bo‘lib, boshlang‘ich to‘yinishlarda adsorbsiya differensial issiqliklari kondensatsiya issiqliklaridan 2-3 barobar yuqori bo‘lishi aniqlangan;

Olingan sintetik mikrog‘ovakli NaA seolitiga  $N_2$  adsorbsiyasi asosida uning maxsus sirt maydoni ( $S_{BET}=624,74m^2 \cdot g^{-1}$ ), o‘rtacha g‘ovak hajmi ( $D=14,24\text{\AA}$ ) qiymatlari aniqlangan.

#### **Tadqiqotning amaliy natijasi.**

mahalliy xomashyolardan mikrog‘ovakli adsorbentlar olish imkoniyati NaA seoliti bo‘shliqlarida suv va karbonat anhidrid ( $CO_2$ ) molekulari adsorbsiyalanish mexanizmining nazariy va amaliy tadqiqotlaridan aniqlangan natijalari asosida yaratilgan;

yuqori vakuumli adsorbsion qurilmada mikrokalorimetrik usul orqali adsorbsiyalanish mexanizmini aniqlashning qulay metodi ishlab chiqilgan;

“Farg‘ona NQZ” MCHJ zavodida neftdan olinadigan mahsulotlar (benzin, dizel yoqilg‘ilari) tarkibidan suv va karbonat anhidrid ( $CO_2$ ) molekularini adsorbsiya qilib ajratib olish imkoniyatlari asoslab berilgan;

“Farg‘ona NQZ” MCHJ zavodidan chiqadigan neft mahsulotlari tarkibidagi qo‘shimcha metil sulfid, etil sulfid, metilmerkaptan, etilmerkaptan kabi birikmalarni adsorbentlar yordamida samarali tozalash imkoniyati yaratilgan;

#### **Tadqiqot natijalarining ishonchliligi.**

Sintezlangan namunalar ustidagi tadqiqot natijalari adsorbentlarni kolloid-kimyoviy va fizik-kimyoviy xossalarini tatqiq etishda IQ-spektroskopik, rentgenofazaviy analiz, yuqori vakuumli adsorbsion kalorimetrik uskunalaridan foydalanilganligi, shuningdek ishlab chiqarish korxonalarida laboratoriya sinovidan muvaffaqiyatli o‘tganligi bilan izohlanadi.

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

Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati amalga oshirilgan adsorbsion-kalorimetrik tadqiqot ishi fizik adsorbsiyaning nazariy rivojlanishi maqsadida shuningdek, sorbsion texnikada qurilma va jarayonlar bo‘yicha amaliy hisoblash uchun zarur bo‘lgan hamda o‘rganilgan tizimlarning asosiy termodinamik funksiyalarini aniqlash imkoniyatiga asos bo‘ladi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati adsorbentlar tomonidan bir necha molekularni adsorbsiyalashida ilk bosimidan toki to‘yinish bosimigacha bo‘lgan to‘liq jarayon mexanizmlarini va faol markazlar tarkibidagi kationlar bilan molekular hosil qilgan ion-molekular komplekslarini o‘rganilishi yangi seolitlar sinteziga va amaliy qo‘llay olishga hamda oliy o‘quv yurti magistrantlariga fizik va kolloid kimyo fanidan o‘tiladigan maxsus kurslarda o‘quv jarayoniga qo‘llashga xizmat qiladi.



### **Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.**

Boyitilgan AKF-78 markali Angren kaolini va  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asosida seolit adsorbentlarini sintez qilish va ularning adsorbsion xususiyatlarini aniqlash bo'yicha olingan natijalar asosida:

NaA seoliti yordamida neft mahsulotlari tarkibidagi qo'shimcha suv va karbonat angidrid molekularidan tozalash usuli «Farg'ona NQIZ» MChJ ning «2024-2026-yillarda amaliyotga joriy etish bo'yicha istiqbolli ishlanmalar ro'yxati»ga kiritilgan («Farg'ona NQIZ» MChJ ning 2023 yil 4 sentabrdagi 01-02/2004-son ma'lumotnomasi). Natijada neft mahsulotlari tarkibidagi qo'shimcha suv va karbonatli birikmalaridan tozalash imkonini beradi;

NaA seoliti yordamida neft mahsulotlari tarkibidagi qo'shimcha metil sulfid, etil sulfid, metilmerkaptan, etilmerkaptan kabi oltingugurtli birikmalardan tozalash usuli «Farg'ona NQIZ» MChJ amaliyotida tadbiiq qilingan («Farg'ona NQIZ» MChJ ning 2023 yil 4 sentabrdagi 01-02/2004-son ma'lumotnomasi). Natijada neft mahsulotlarini qayta ishlash jarayonida oltingugurtli birikmalardan 1,2 barobargacha tozalash imkonini bergan.

**Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.** Mazkur tadqiqot natijalari 3 ta xalqaro va 4 ta Respublika ilmiy-amaliy anjumanlarda muhokamadan o'tkazilgan.

**Tadqiqot natijalarining e'lon qilinishi.** Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 14 ta ilmiy ishlar chop etilgan, shulardan, O'zbekiston Respublikasi Oliy Attestatsiya komissiyasini dissertatsiyalarining asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 7 ta maqola, jumladan 5 tasi Respublika va 2 tasi xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

**Dissertatsiya tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya tarkibi kirish, to'rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 100 betni tashkil etdi.

## **DISSERTATSIYANING ASOSIY QISMI**

**Kirish** qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyligi, maqsad va vazifalari, shuningdek, muammoning o'rganilganlik darajasi, tadqiqot usullari, ob'ekti va predmeti, tadqiqotning O'zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalarni rivojlantirish yo'nalishiga muvofiqligi, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, natijalarning nazariy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarini amaliyotga joriy etish ro'yxati keltirilgan, chop etilgan ishlar va dissertatsiyaning hajmi, tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar berilgan.

Dissertatsiyaning «**LTA seolitlarining tuzilishi, olinishi va adsorbsion xususiyatlarini tahlil qilish**» deb nomlangan birinchi bobida, LTA tipidagi seolitlarning batafsil tuzilishi ya'ni ularning superbo'shliqlari va faol markazlaridagi kationlar soni va joylashishini, dunyo olimlarining turli xil

usullar bilan LTA seolitlarini sintez qilish usullari bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan. Bundan tashqari bu bobda LTA tipidagi seolitlarning o'ziga xos xususiyatlari, sanoatda qo'llanilishi va adsorbsion qobiliyatlari ifodalangan.

Dissertatsiyaning «**Tadqiqot obyektlari, ularning tarkibi va fizik-kimyoviy tavsiflarini aniqlash usullari**» deb nomlangan ikkinchi bobida, IQ spektroskopiya usuli, Rentgenofazaviy analizi usuli, kalorimetrik usul haqida, shuningdek, yuqori vakuumli adsorbsion mikrokalorimetrik qurilmaning tahlili, afzalligi va unda o'tkazilgan tadqiqot ishlaridan olingan natijalarni formulalari asosida hisoblash bo'yicha batafsil ma'lumotlar berilgan.

Dissertatsiyaning «**AKF-78 markali Angren kaolini va  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  asosida NaA seolitining sintezi va tuzilishining fizik-kimyoviy tatqiqi**» deb nomlangan uchinchi bobida seolitning olinishi, fizik-kimyoviy tahlili, sintez qilingan seolitning IQ spektr, rentgenofazaviy analizi natijalari keltirilgan.

Mazkur tadqiqot ishida alumino-silikat manbai sifatida Respublikada mavjud bo'lgan Angren kaolini tanlangan. Xom ashyoning kimyoviy tarkibi quyidagicha (1-jadval):

1- jadval

#### Angren kaolinining kimyoviy tarkibi

Modda	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{K}_2\text{O}$	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	TiO	Boshqa moddalar
%	31.2	1.24	0.8	0.283	0.723	4.69	0.07	48.9	0.45	11.674

Kaolin tarkibidan sintez jarayoniga xalaqit beradigan birikmalarni tozalash bosqichi birinchi navbatda o'tkazildi. Asosan temir birikmalari olib tashlanishini hisobga olgan holda organik kislota ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) tanlab olindi. Ushbu jarayonda maydalangan namuna  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ning 0.5 M eritmasi bilan  $100^\circ\text{C}$  da ishlov beriladi (2- jadval). Undan keyin xona haroratiga qadar sovutilib filtrlanadi va namuna yana  $100^\circ\text{C}$  da quritiladi.

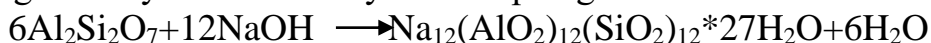
2- jadval

#### Tozalangan kaolin tarkibi

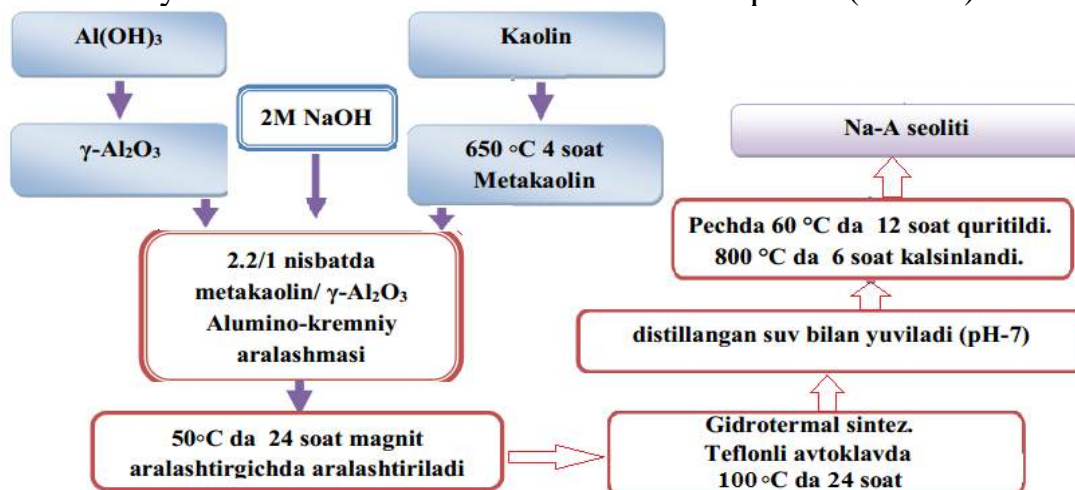
Modda	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Boshqa moddalar
%	37.4	5.5	55.6	0.1	1.4

Seolitlar sintezida  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  tarkibli kaolin guruhi minerali qo'llaniladi. Ushbu mineralni faollashtirish va reaktivligini oshirish maqsadida kaolin  $500\text{-}800^\circ\text{C}$  oralig'ida qizdirish orqali metakaolinga aylantiriladi. Hosil bo'lgan amorf metakaolin ishqoriy metall gidroksidlarining tegishli konsentratsiyadagi eritmalari bilan qayta ishlanadi. Ushbu jarayon ko'p hollarda  $100^\circ\text{C}$  gacha bo'lgan haroratda amalga oshadi. Hosil bo'ladigan seolitlarning mikroporalari hajmi reaksiya aralashmasining tarkibiga bog'liq. Agar sintez jarayonida kalsinlanmagan kaolin ishlatilsa, NaOH eritmasi bilan dala patoidi

yoki gidrosodalitga aylanadi. Metakaolin NaOH eritmasi bilan ishlov berilganda quyidagi reaksiya sxemasi bo'yicha A tipidagi seolitlar hosil bo'ladi.

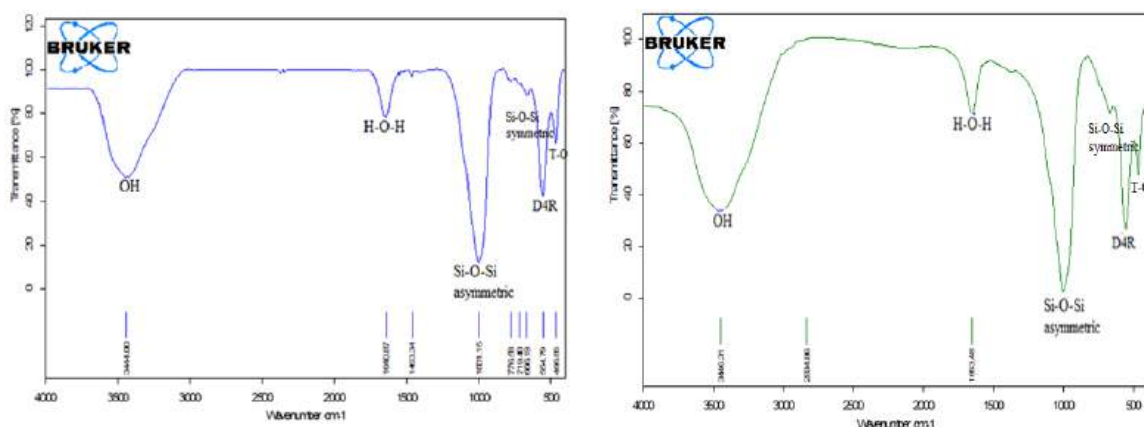


Kaolin tabiiy alyuminosilikat bo'lib, unda kremniy va alyuminiy oksidi 1,0-1,15 molyar nisbatga ega. Kaolinning kristallari TO qatlamlardan iborat bo'lib, har bir TO qatlam kislorod, alyuminiy va gidroksil ionlaridan tashkil topgan oktaedral (O) qatlam va unga bog'langan kremniy va kislorod ionlaridan tashkil topgan tetraedral (T) qatlamlar yig'indisidan iborat. Mazkur tadqiqot ishida mahalliy kaolindan NaA sintetik seoliti sintez qilindi (1-rasm)



1-rasm Sintetik NaA seolitining olish sxemasi

Oksalat kislotasi eritmasi bilan ishlov berilgan kaolin 650°C haroratda 4 soat davomida qizdirilganda termik suvsizlanish jarayoni amalga oshib metakaolonga aylanadi.



2-rasm. Sintezlangan NaA va Linde NaA seolitlarining FTIR o'tkazuvchanlik spektrlari

Olingan metakaolin/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aralashmasi 2.2/1 nisbatda olinib 2M NaOH eritmasi bilan (Stable Temp Cole Palmer) magnit aralashtirgichda 50°C haroratda 24 soat aralashtirildi. Tayyorlab olingan aralashma teflon qoplamali 100 ml hajmli avtoklavga joylashtirilib, 100 °C haroratda 16 soat davomida saqlandi. Namuna tarkibidan ortiqcha NaOHni olib tashlash uchun distillangan

suv bilan bir necha marta yuvildi (pH-7) va pechda 60 °C da 12 soat davomida quritildi. Keyin esa 800°C da 6 soat kalsinlandi.

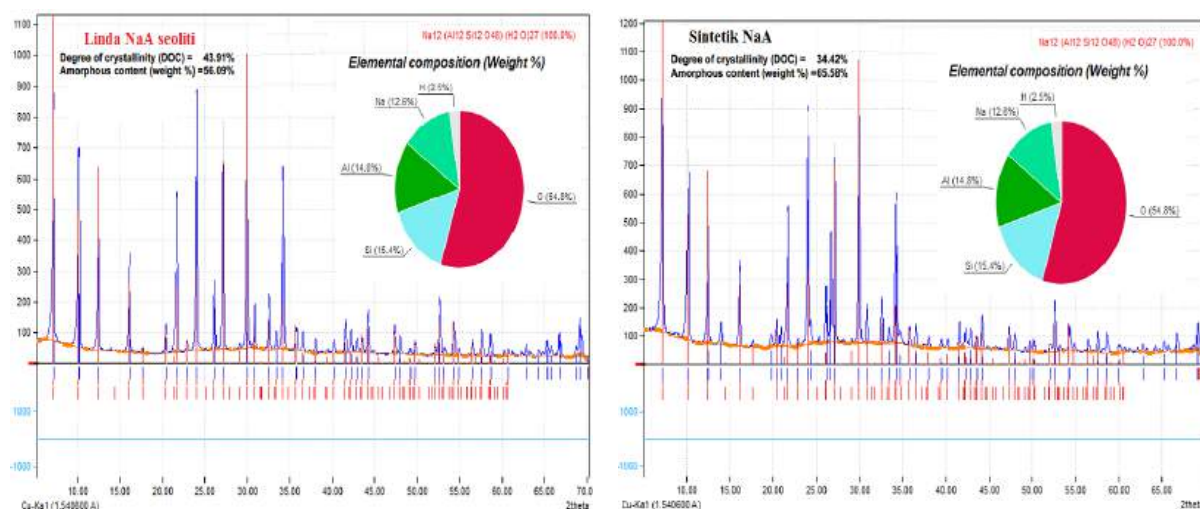
Sintez qilingan namunaning (Bruker ALPHA II FT-IR) spektrometri yordamida infraqizil nurlarni yutuvchanligi, o'tkazuvchanligi tekshirib korildi. (2 -rasm) Sintezlangan NaA seolitining namunasi FTIR spektri 1001,15  $\text{sm}^{-1}$  da yuqori intensivlik bilan keskin cho'qqilarni ko'rsatadi. Bu yuqori intensiv kuchli tebranish assimetrik Si-O-Si cho'zuvchi tebranishiga to'g'ri keladi. O'tkir tarmoqli 466,86  $\text{sm}^{-1}$  dagi tebranishlar Si-O yoki Al-O tebranishiga yaqin hisoblanadi. Simmetrik Si-O-Si tebranishi esa 719,40  $\text{sm}^{-1}$  da qayd etilgan bo'lib, tarmoqli Si-O-Si bog'lanishining assimetrik tebranishi bilan solishtirganda kamroq intensivlikka ega ekanligi kuzatishimiz mumkin. Bu holat Si-O-Si bog'lanishining nosimmetrik tebranish ehtimoli, assimetrik tebranishning cho'zilish va egilishi bilan solishtirganda kamroq ekanligi bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Yana bir o'tkir chiziq 566,09  $\text{sm}^{-1}$  da paydo bo'lgan bo'lib, bu LTA tipidagi seolit strukturasi ikkilamchi qurilish birligi bo'lgan qo'shaloq 4 halqaning ( $D_4R$ ) mavjudligi bilan bog'liq hisoblanadi. Ushbu strukturaga sezgir chiziqning intensivligi amorf massaning sezilarli darajada o'zgarishini ko'rsatib, tayyorlangan gelning kristalli NaA tipidagi seolit materialiga massa jihatidan katta miqdordagi aylanish sodir bo'lganligini ko'rsatadi.

Sintez qilingan namuna spektrlari Linde firmasining NaA seoliti spektrlari bilan solishtirib ko'rildi. Linde NaA seoliti ham (Bruker ALPHA II FT-IR) spektrometri bilan infraqizil nurlarni o'tkazuvchanligi tekshirib ko'rilgan.

Bundan tashqari, sintezlangan NaA seolit namunasi seolitning gidratatsiya suviga xos bo'lgan ikkita IQ diapazonini borligini ham ko'rishimiz mumkin. Seolitlarda suv molekullari kationlar bilan bog'langan bo'lib, vodorod atomi ma'lum darajada ramkaning kislorod ionlari bilan bog'langan bo'ladi. Suv molekullarining seolitning kationi yoki ramkadagi kislorod ionlari bilan bog'lanishi strukturaning ochiq tuzilishiga bog'liq. 3444,0  $\text{sm}^{-1}$  da kuzatilgan keng tarmoqli tebranish ramkaning kislorod ionlari bilan bog'langan (OH) vodorodiga xos ekanligi ko'rsatadi. Shuningdek, olingan spektrometrlarning 1640,87  $\text{sm}^{-1}$  tebranish rejimida suv molekullari xarakteristikasiga ega bo'lgan intensiv chiziq ham mavjudligini ko'rishimiz mumkin. NaA seolitining o'tkir va chuqur tebranish rejimi gidratsiya suvi NaA seolitning gidrofillik xususiyati va gidratsiya suvining yuqori foizini ko'rsatadi.

Ushbu tatqiqot ishida Angren kaolini asosida gidrotermal sintez qilingan NaA seoliti va Linde NaA seoliti namunasi (SHIMADZU XRD-6100) kristallari rentgen difraktometri yordamida o'rganildi. Rentgen difraktometrida olingan ma'lumotlar natijasida turli rentgen difraksiya cho'qqilari qayd etildi (3-rasm). Linde NaA seoliti kristallaridagi cho'qqilarni butunjahon kristall tuzilishdagi moddalar bazasi bilan solishtirilganda  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  tarkibga ega bo'lgan formulaga to'la mosligi aniqlandi. Shuningdek Linde NaA seoliti O-54.8%, Si-15.4%, Al-14.8%, Na-12.6%, H-2.5% elementar tarkibdan iborat

ekanligi aniqlangan. Linde NaA seolitining kristallanish va amorflik darajalari ham aniqlandi. Bunda Linde NaA seolitida kristallanish darajasi-43.91%, amorflik darajasi esa -56.09% qiymatlarga ega ekanligini ko'rsatdi.



**3-rasm. Sintez qilingan NaA va Linde NaA seoliti kristallarining XRD tasviri**

Sintetik NaA seoliti kristallaridagi cho'qqilarni tahlildan O-54.8%, Si-15.4%, Al-14.8%, Na-12.6%, H-2.5% elementar tarkibdan iboratligi aniqlangan. Shuningdek, sintetik NaA seoliti kristall cho'qqilarini tahlilida sintetik seolitning kristallanish va amorflik darajalari aniqlangan. Sintetik NaA seolitida kristallanish darajasi-34.42%, amorflik darajasi -65.58% qiymatlarga ega ekanligi aniqlangan.

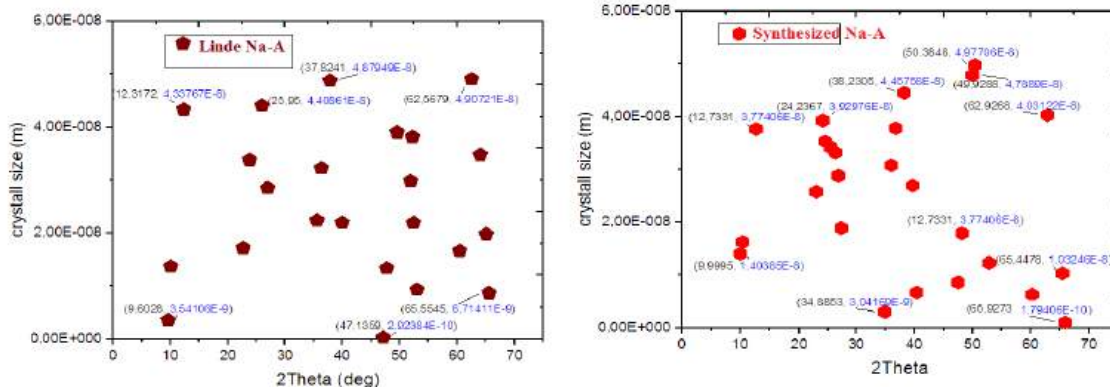
Namunalarning kristall hajmi o'lchami Sherrer tenglamasi bilan rentgen nurlari difraksiyasi ma'lumotlari asosida aniqlandi (1- tenglama).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Bu yerda 0,9 kristallit shakliga bog'liq doimiy,  $\theta$ - cho'qqilar markazidagi burchak,  $\lambda$ -0,15406(nm) rentgen to'lqin uzunligi, cho'qqi kengligi,  $\beta$ - diffraksiya cho'qqisining yarim maksimal (FWHM) dagi to'liq kengligi, D- kristallarning o'lchami hisoblab chiqilgan.

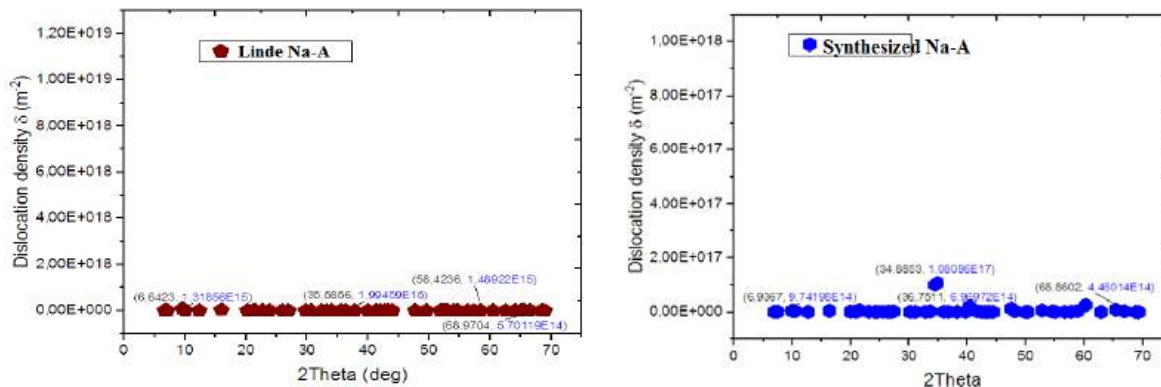
FWHM yoki  $\beta_{hkl}$  (to'liq eni maksimal yarmida) mos ravishda cho'qqini aniqlashning matematik usulidir. Ushbu usul tahlil qilinayotgan spektrni yaratgan massa spektrometrining ruxsatini hisoblash uchun ishlatilishi mumkin bo'lgan "cho'qqilar" ni yaratish uchun ishlatiladi.  $\beta_{hkl} = \beta_t + \beta_a$   $\beta_t$  – kristallning tashqi o'lchamidan olingan chiziq kengligi (2-tenglama),  $\beta_a$ - atomlararo panjara tarangligi tufayli chiziqning kengayishi (3-tenglama).

$$\beta_t = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \quad (2) \quad \beta_a = 4\epsilon \tan \theta \quad (3)$$



4-rasm Linde NaA va sintez qilingan NaA seoliti kristallarining o'lchami

Ushbu chiziqni kengaytirish kristal o'lchamini va panjara kuchlanishini o'lchash uchun ishlatilishi mumkin. Linde NaA seoliti kristallarining o'lchami (D)  $2.92 \cdot 10^{-10}$  m dan  $4.8 \cdot 10^{-8}$  m gacha bo'lganligi aniqlandi. Sintez qilingan NaA seoliti kristallarining o'lchami (D)  $1.79 \cdot 10^{-10}$  m dan  $4.9 \cdot 10^{-8}$  m gacha bo'lganligi aniqlangan (4-rasm).



5-rasm. Namunalar dislokatsiya zichligi

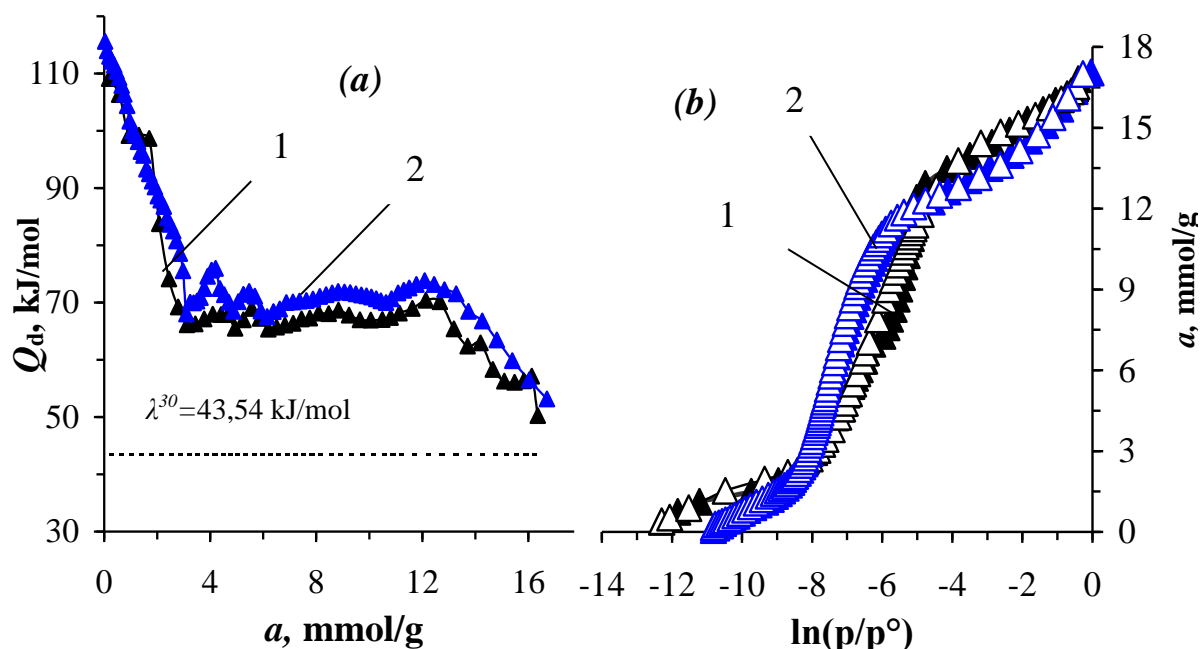
Linde NaA va sintez qilingan NaA seolitlari kristallari turli o'lchamlarga ega bo'lib, kristall panjara deformatsiyasi kristall panjara buzilishidan kelib chiqadi, bu esa panjara dislokatsiyasiga olib keladi. Dislokatsiya zichligi (4-tenglama) yordamida aniqlanadi:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4)$$

Linde NaA kristallari yuzasida dislokatsiya zichligi  $10^{14}$  dan  $10^{15}$  gacha ekanligi aniqlandi. sintez qilingan NaA seolitlari dislokatsiya zichligi  $10^{14}$  dan  $10^{17}$  gacha ekanligi aniqlandi (5-rasm).

Dissertatsiyaning «**Angren kaolini va  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asosida sintez qilingan NaA seolitining adsorbsion xususiyatlari**» deb nomlangan to'rtinchi bobida noyob yuqori vakuumli kalorimetrik qurilmada sintetik NaA seolitiga suv va CO<sub>2</sub> bug'i adsorbsiyasining adsorbsion o'lchov ishlari amalga oshirildi, bu adsorbsion o'lchovlarni yuqori aniqlik bilan amalga oshirish imkoniyatini yaratdi.

**NaA seolitda suv molekulari adsorbsiya izotermasi va differensial issiqligi.** 6-(a) rasmda 303 K haroratda Linde NaA (1) va sintetik NaA (2) seolitlarida suv molekularini adsorbsiya miqdori ( $a$ ) differensial issiqlik ( $Q_d$ ) ifodalandi. Uzuq chiziqlar-303K harorat ostida ( $\lambda^{30}=43.5$  kJ/mol) suvni kondensatsiyalanish issiqligi. NaA (2) seolitiga dastlabki adsorbsiyalangan suv molekulari differensial issiqligi  $\sim 115,60$  kJ/mol, Linde NaA (1) seoliti uchun  $107,8$  kJ/molga teng bo'ladi. Bunda NaA (2) seoliti adsorbsiya  $a=0,04$  mmol/ga teng bo'ladi. Adsorbsiya differentsal issiqligi tajriba o'tkazish jarayonida kam miqdorda suv molekulari adsorbentga yuborilganligi sababli, mikrog'ovaklarga teng taqsimlanadi. Shu sababli, adsorbsiya differensial issiqligi asta sekinlik bilan tartibli pasayib boradi. Adsorbsiya differensial issiqligi grafigi kuchsiz to'liqinmon ko'rinishda boradi. Adsorbsiya 3 mmol/g gacha differensial issiqlik o'zgarishi bilan boradi, ya'ni kamayadi, buni bo'shliqlardagi  $\text{Na}^+$  kationlarning migratsiyalanib, superbo'shliqlarga o'tishi bilan tavsiflanadi.



**6-rasm. 303K haroratda Linde NaA (1) va sintetik NaA (2) seolitida suv adsorbsiyasi differensial issiqligi ( $a$ ), NaA seolitida suv adsorbsiyasi izotermasi (b)  $\Delta$ -eksperiment qiymat;  $\blacktriangle$ -MHTN tenglamasi orqali hisoblangan qiymatlar**

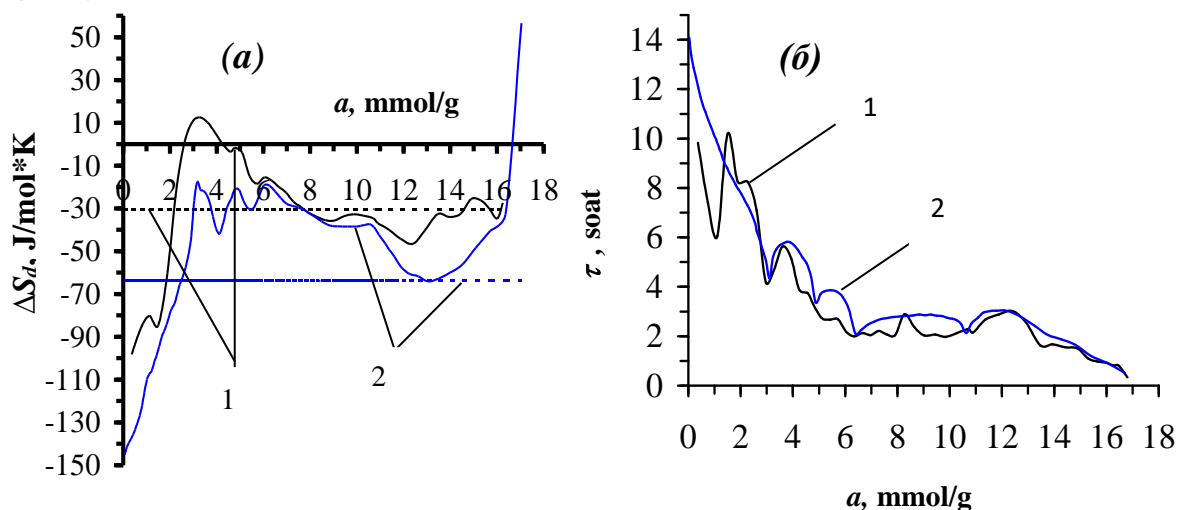
Adsorbsiya miqdori 3 mmol/g ga yetguncha uchta bosqichga bo'lib o'rganish mumkin. Har bir bosqich 1 mmol/g suv molekulari adsorbsiyasida kuzatiladi. Bunda adsorbsiya differensial issiqliklari 100 kJ/mol, 88,60 kJ/mol va 68 kJ/mol ga teng bo'ladi. Adsorbsiya 3 mmol/gdan 14 mmol/g oraliqlarda adsorbsiya issiqligi kichik maksimumga chiqishi kuzatiladi. Bu oraliqlarda adsorbsiya differensial issiqligi qiymatlari davomiyligi qisman saqlanib qoladi. Adsorbsiya davomiyligi 69 kJ/molga teng bo'ladi. 14 mmol/gdan keyingi suv molekularida adsorbsiya issiqligining pasayishi kuzatiladi. NaA seolitining suv molekulariga to'yinishida adsorbsiya issiqligining kamayishi kuzatiladi.

To'yinish bosqichiga yetganda issiqlik kondensatsiya qiymatiga yaqinlashishi kuzatiladi. Adsorbsiya miqdori (7-b rasm) izoterma ( $\ln(p/p^0)$ ) da ifodalandi. 303 K haroratda Linde NaA (1) va sintetik NaA (2) seolitlarida suv adsorbsiyasi  $\sim 10^{-6}$  nisbiy bosimda  $p/p^0$  ( $p^0$  – suv bug‘i bosimi,  $p^0(303K) = 4.42$  kPa) suvni adsorbsiyalanish izotermasi grafiklari keltirilgan. Dastlabki to'yinishlarda adsorbsiya izotermasi Linde NaA (1) seoliti uchun sintetik NaA (2)  $\ln(p/p^0) = -12,24$  va  $\ln(p/p^0) = -10,16$  ga teng bo‘lib, bunda adsorbsiya miqdori 0,07 mmol/g ga teng bo‘ladi. Keyingi suv molekullari adsorbsiyalanishida adsorbsiya miqdori 1,75 mmol/g gacha adsorbsiya o‘qi tomoniga sekinlik bilan intiladi. Linde NaA (1) va sintetik NaA (2) seolitlarida suvni adsorbsiyalanishi mikrog‘ovaklarning hajmiy to'yinish nazariyasini uch hadli tenglamalari orqali tavsiflash mumkin. MHTN bilan hisoblashlar 6 va 7-tenglamalar bilan ifodalangan.

$$a(\text{Linde}) = 2.1 \exp[A/29,37]^{10} + 12,08 \exp[A/16,31^5] + 2.9 \exp[A/4,78]^1 \quad (6)$$

$$a(\text{sintetik}) = 1.8 \exp[A/25,09]^{10} + 9,5 \exp[A/18,9]^{10} + 6.1 \exp[A/6,51]^1 \quad (7)$$

Bu erda:  $a$  – mikrog‘ovaklardagi adsorbsiya, ( $H_2O$ ),  $A = RT \ln(P^0/P) - 1$   $H_2O$  bug‘ni yuzadan ( $P^0$  bosim) muvozanatli gaz fazasiga olib o‘tish uchun bajarilgan ish ( $P$  bosim).



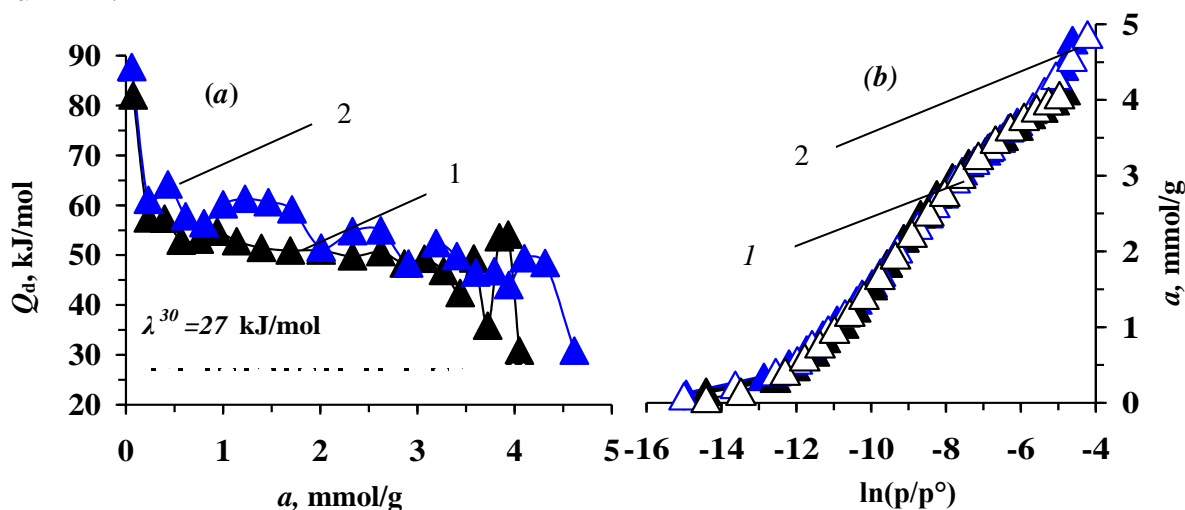
**7-rasm. 303K haroratda Linde NaA (1) va sintetik NaA (2) seolitida suv adsorbsiyasi differensial entropiyasi (a), NaA seolitida suv adsorbsiyasi muvozanat vaqti (b)**

7-(a) rasmda Linde NaA (1) va sintetik NaA (2) seolitlarida suv adsorbsiyasi differensial molli entropiyasi keltirilgan. Adsorbsiya differensial entropiyasi dastlab Linde NaA (1) seolitida  $-99.89$  J/mol\*K sintetik NaA (2) uchun  $-145.12$  J/mol\*K boshlanadi. Bu entropiya qiymati NaA (2) seoliti uchun adsorbsiya miqdori 0,07 mmol/gni tashkil qiladi. Entropiya qiymati  $-17,63$  J/mol\*K gacha kamayganda adsorbsiya miqdori 3 mmol/gni tashkil qiladi. Adsorbsiya 8 mmol/g gacha bo‘lgan qiymatda entropiya grafigi to‘lqinsimon ko‘rinishda boradi. Tadqiqot ishida olingan seolit namunasiga suv adsorbsiyaning o‘rtacha integral entropiyasi Linde NaA (1) seolitida  $-30,89$  J/mol\*K sintetik NaA (2) uchun  $-63,78$  J/mol\*K ni tashkil qiladi. 13 mmol/gdan



16,5 mmol/g oraliqlarida entropiya qiymatlarining o‘shishi kuzatiladi. Bunda esa adsorbsiyalangan suv molekulari standart holat entropiyasi tomon intilganligidan dalolat beradi.

7-(b) rasmda Linde NaA (1) va sintetik NaA (2) seolitlarida suv adsorbsiyasi muvozanat vaqti keltirilgan. Sintetik NaA (2) seolitiga suv adsorbsiyasi muvozanat vaqti dastlab 14 soatni Linde NaA (1) seolitida esa 10 soatni tashkil etadi. Keyinchalik esa, adsorbsiya miqdori 2 mmol/g gacha bo‘lgan vaqtda issiqlik muvozanati 4 soatni tashkil qiladi. Adsorbsiya muvozanat vaqti dastlab adsorbat (suv) molekulari soni kamligi uchun adsorbent (seolit) tarkibidagi kationlarga taqsimlanishiga, ya’ni adsorbsiyalanishiga ko‘proq vaqt ketadi. Undan so‘ng asta sekinlik bilan muvozanat vaqti kamayib boradi. Suv molekularining adsorbsiya miqdori 8 mmol/g gacha bo‘lgan vaqtda issiqlik muvozanati vaqti deyarli o‘zgarmaydi. Ushbu bosqichda g‘ovak o‘lchamlari teng bo‘lgan bo‘shliqlardagi natriy kationlari bilan ion molekulyar komplekslar hosil bo‘lishi bilan izohlash mumkin.



8-rasm. 303K da Linde NaA(1) va sintetik NaA seolitida (2)CO<sub>2</sub> adsorbsiyasining differensial issiqliklari (a), izotermasi (b) Δ- eksperimental ma’lumotlar; ▲- MHTN vordamida hisoblangan)

8-(a) rasmda Linde NaA (1) va sintetik NaA (2) seolitlariga CO<sub>2</sub> molekularining 303 K da adsorbsiyalanishining differensial issiqliklari ( $Q_d$ ), uzoq-uzoq chiziqalarda ( $\lambda^{30}=27$  kJ/mol) kondensatsiyalanish issiqligi ko‘rsatilgan. NaA dastlabki karbonat angidrid molekulari adsorbsiyasi miqdori 0,06 mmol/g va  $Q_d \sim 87,7$  kJ/mol dan boshlanadi. Linde NaA (1) seolitida esa 83,7 kJ/molni tashkil qiladi. Dastlabki karbonat angidrid molekulari adsorbsiyasi uchun issiqlik maksimal darajada bo‘ladi. Keyingi adsorbsiyalangan karbonat angidrid molekulari 0,23 mmol/g da 61,60 kJ/mol gacha kamayadi. Hammasi bo‘lib sintetik NaA seolitiga 4,83 mmol/g ni tashkil qiladi. Adsorbsion issiqlik egri chizig‘ining bosqichli tabiati NaA seolitlari bo‘shliqlarining turli energetik bir jinsli markazlarida CO<sub>2</sub> molekularining

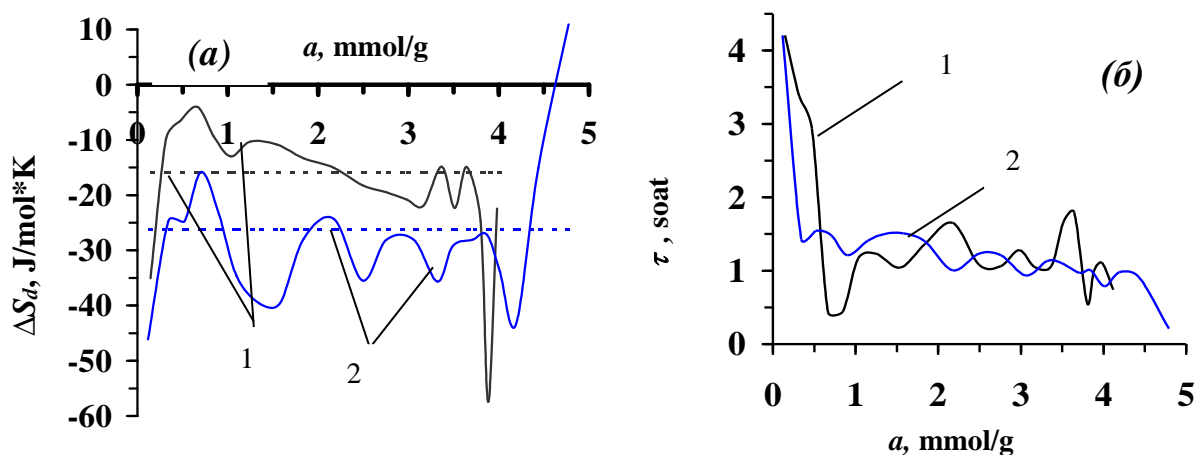
koordinativ to‘yinmagan Na<sup>+</sup> kationlari bilan stexiometrik o‘zaro ta’siri bilan bog‘liq holda ko‘rib chiqiladi.

8-(b)rasmda 303 K da Linde NaA (1) va sintetik NaA (2) seolitlarida CO<sub>2</sub>ni adsorbsiyalanishi mikrog‘ovaklarning hajmiy to‘yinish nazariyasini uch hadli tenglamalari orqali tavsiflash mumkin. MHTN bilan hisoblashlar 8 va 9 - tenglamalar bilan ifodalangan.

$$a(\text{Linde})=4,23\exp[(A/25,09)^4]+2,57\exp[(A/12,14)^3] \quad (8)$$

$$a(\text{sintetik})=4,06\exp[(A/25,74)^4]+2,3\exp[(A/11,79)^3] \quad (9)$$

bu yerda  $a$  - mikrog‘ovaklarda adsorbsiyalanayotgan CO<sub>2</sub> mmol/g, ya’ni  $A=RT\ln(P^\circ/P)-1$  mmol/g gazni sirdan (bosim P<sup>o</sup>) muvozanat gaz fazasiga olib o‘tish uchun bajarilgan ish (P bosim).



9-rasm. 303K haroratda Linde NaA va sintetik NaA seolitida suv adsorbsiyasi differensial entropiyasi (a), NaA seolitida suv adsorbsiyasi muvozanat vaqti (b)

9-(a) rasmda Linde NaA (1) va sintetik NaA (2) seolitlariga karbonat anhidridning molyar differensial molli adsorbsion entropiyasi ( $\Delta S_d$ ) ko‘rsatilgan. Standart karbonat anhidridning entropiyasi nolga teng deb hisoblanadi. Umuman olganda,  $\Delta S_d$  egri chizig‘i suyuq karbonat anhidrid entropiyasidan yuqorida joylashgan bo‘lib, egri chiziqning oxiridagi kichik qismdan tashqari. Adsorbsiya egri chizig‘ining differensial issiqliklarining shakliga ko‘ra, boshlang‘ich mintaqada NaA dagi karbonat anhidridning adsorbsiya entropiyasi -46,12 J/mol\*K, Linde NaA (1) seolitida esa -36,08 J/mol\*K ga oshadi, so‘ngra dastlabki ikki bo‘limda maksimal va minimaldan o‘tadi, uchinchi qismda esa deyarli chiziqli ravishda kamayadi. Adsorbsiya jarayoni tugagach, entropiya keskin pasayadi, nol chizig‘ini kesib o‘tadi va 62,76 J/mol\*K ga yetadi va ijobiy mintaqada ham keskin ortadi. NaA seolitida karbonat anhidrid adsorbsiyasining o‘rtacha molyar integral entropiyasi -26,35 J/mol\*K ni tashkil qiladi.

9-(b) rasmda Linde NaA (1) va sintetik NaA (2) seolitlariga uglerod (IV) oksidi molekulalarining adsorbsiyalanishi issiqlik muvozanat vaqti grafigi keltirilgan. Bunda dastlab issiqlik muvozanat vaqti yuqori bo‘ladi. Dastlab 4,6 soatda muvozanat qaror topadi. Adsorbsiya miqdori 0,25 mmol/g ga yetganda

muvozanat vaqti 3,4 soatni tashkil qiladi. 0,5 mmol/g ga yetguncha issiqlik muvozanat vaqti 3 soatgacha ko'tariladi. Bu har bir Na<sup>+</sup> kationlarida karbonat anhidrid bittadan molekullarining adsorbsiyalanishi qiyinroq kechishidan dalolat beradi. Adsorbsiya differensial issiqligining grafiki kabi, adsorbsiya issiqlik muvozanat vaqti grafigining sorbsion o'zgarishi bir biriga mos keladi. Jarayon oxirlashganda adsorbsiya issiqligi ikkila seolitda ham issiqlik muvozanat vaqti bir necha daqiqagacha kamayadi.

**Sintezlangan NaA seoliti molekulyar elaklarining BET tahlili.** Sirt maydoni seolit molekulyar elaklarining adsorbsion qobiliyatini baholash uchun muhim parametr hisoblanadi. Odatda, o'ziga xos sirt maydoni qanchalik katta bo'lsa, adsorbsiya qobiliyati shunchalik yuqori bo'ladi. BET ma'lumotlari va sintezlangan NaA, Linde NaA seolitlari molekulyar elaklarining N<sub>2</sub> adsorbsiya-desorbsiya izotermalari ko'rsatib o'tilgan. 3-jadvalda ko'rsatilganidek, sintezlangan NaA seolit molekulyar elakning sirt maydoni 624,74 m<sup>2</sup>/g ni tashkil etdi, bu Linde NaA seolitidan (658,96 m<sup>2</sup>/g) biroz darajada kichik qiymatga egaligi sintezlangan NaA seolit molekulyar elaklarining adsorbsion qobiliyatining sezilarli yaxshilanishini ko'rsatadi.

3-jadval

Namuna	Sirt yuzasi (m <sup>2</sup> /g) S <sub>BET</sub>	G'ovak hajmi (sm <sup>3</sup> /g)	O'rtacha g'ovak o'lchami (Å)
Sintetik NaA	624,74	0.1774	14,24
Linde NaA	658,96	0.1918	8,89

Sintezlangan NaA seolit molekulyar elakning N<sub>2</sub> adsorbsiya izotermasi NaA seolitidagi mikrog'ovak adsorbsion hodisalarni aks ettiruvchi Langmyur adsorbsion izotermasiga o'xshash I tipdagi izotermaga (IUPAC tasnifiga ko'ra) mos keladi. Shuningdek, Linde NaA seolitining N<sub>2</sub> adsorbsiya izotermasi makrog'ovak adsorbsiya hodisalarini ko'rsatuvchi I turdagi izotermaga (IUPAC tasnifiga ko'ra) mos kelishi aniqlandi.

## XULOSALAR

Dissertatsiya ishini bajarishda olingan asosiy ilmiy natijalar quyidagilar hisoblanadi:

1. AKF-78 markali Angren kaolini va  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asosida gidrotermal usul orqali NaA seoliti olindi. Olingan seolitda IQ-spektroskopiya va rentgenfazaviy analizlari o'tkazilib, ular asosida seolitning kimyoviy tarkibi va fizik-kimyoviy xususiyatlari o'rganildi.

2. Yuqori vakuumli adsorbsion kalorimetrik qurilmada NaA seolitiga suv va karbonat anhidrid bug'i adsorbsiyasining izotermasi va adsorbsiya miqdori qiymatlari aniqlandi. Olingan qiymatlar asosida BET va Langmyur tenglamalari yordamida adsorbentning solishtirma sirt yuzalari, mikro va mezog'ovaklari, to'yinish hajmi aniqlandi.

3. Sintezlangan NaA seolitini to'yintirish uchun 16,71 mmol/g suv sarflandi. To'yintirishda avval differensial issiqlik qiymati yuqori bo'lib,

adsorbatni adsorbsiyalagan sayin pog'onali ko'rinishida pasayib bordi. O'rtacha integral differensial entropiya  $-63,78 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  ga teng bo'lib, suv molekullari seolitga mustahkam qo'zg'almagan holatda adsorbsiyalanadi. Dastlabki to'yinishlarda adsorbsiya muvozanati qaror topishiga ko'p vaqt sarflanadi. Seolit suv bug'lari bilan to'yinib borgan sari adsorbsiya termokinetikasi bir necha daqiqada amaga oshadi.

4. AKF-78 markali Angren kaolini va  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan olingan NaA seolitiga karbonat anhidrid bug'i adsorbsiyasida adsorbsiya miqdori  $0,06 \text{ mmol/g}$  bo'lganda adsorbsiya issiqligi  $87,7 \text{ kJ/mol}$ ni tashkil qiladi. Adsorbsiya differensial issiqligi to'liqinsimon pasayib, keyingi adsorbatlar adsorbsiyasi uchun  $0,23 \text{ mmol/g}$  dan  $0,8 \text{ mmol/g}$  gacha bo'lgan oraliqlarda boradi va birinchi pog'onani tashkil qiladi. Bu bosqichda adsorbsiya issiqligi  $5,2 \text{ kJ/mol}$  ga kamayadi. O'rtacha integral entropiya qiymati  $-26,35 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  ni tashkil etadi. Adsorbsiya muvozanat qaror topish vaqti dastlab  $4,6$  soatdan boshlanadi va NaA seolitini sirt yuzalariga adsorbsiyalanishiga qarab bir necha daqiqagacha kamayadi. Sintetik NaA seoliti jami  $4,83 \text{ mmol/g}$  karbonat anhidridni adsorbsiyalaydi.

5. BET ma'lumotlari asosida sintezlangan NaA, Linde NaA seolitlari molekulyar elaklarining  $\text{N}_2$  adsorbsiya-desorbsiya izotermalari solishtirib ko'rildi. Bunda sintezlangan NaA seolit molekulyar elakning sirt maydoni  $624,74 \text{ m}^2/\text{g}$  ni tashkil etdi, bu Linde NaA seolitidan ( $658,96 \text{ m}^2/\text{g}$ ) biroz darajada kichik qiymatga egaligi sintezlangan NaA seolit molekulyar elaklarining adsorbsion qobiliyatining sezilarli yaxshilanishini ko'rsatdi. Shuningdek, sintezlangan NaA seolit molekulyar elakning  $\text{N}_2$  adsorbsion izotermasi NaA seolitidagi mikrog'ovak adsorbsion hodisalarni aks ettiruvchi Langmyur adsorbsion izotermasiga o'xshash tipik I tipdagi izotermaga (IUPAC tasnifiga ko'ra) mos kelishi aniqlandi. Sintezlangan NaA seolitida g'ovak hajmi ( $0,1774 \text{ sm}^3/\text{g}$ ) Linde NaA  $0,1918 \text{ sm}^3/\text{g}$ , o'rtacha g'ovak o'lchami qiymatlari esa sintetik NaA ( $14,24 \text{ \AA}$ ), Linde NaA ( $8,89 \text{ \AA}$ ) ga teng ekanligi Quantachrome-Automated Gas Sorption qurilmasida aniqlangan.

6. Tarkibida kremniy va alyuminiy oksidi tutgan mahalliy xomashyolar asosida sintetik seolitlar sintez qilish va ishlab chiqarish sohalariga jalb qilish bugungi kundagi dolzarb masalalardan biridir. Mahalliy tabiiy xomashyolardan foydalanib mahsulotlar ishlab chiqarish, xorijiy davlatlardan import qilinadigan seolitlatga qaramlikni kamaytiradi va tabiiy resurslardan oqilona foydalanishga olib keladi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc. 02./30.12.2019.К/Т.35.01 ПО  
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ  
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

---

**ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**ОЙДИНОВ МУХЛИС ХОЛИКУЛОВИЧ**

**ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ Na-A С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОГАЩЕННОГО АНГРЕНСКОГО  
КАОЛИНА МАРКИ АКФ-78 И ИХ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

**02.00.11 – Коллоидная и мембранная химия**

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

**Ташкент–2024**

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером В2024.2.PhD/К800

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии

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

**Научный руководитель:**

**Абдурахмонов Элдор Баратович**  
доктор химических наук, старший научный сотрудник

**Официальные оппоненты:**

**Эргашев Ойбек Каримович**  
доктор химических наук, профессор  
**Хандамов Даврон Абдукодиорович**  
доктор химических наук, профессор

**Ведущая организация:**

**Национальный университет Узбекистана**

Защита диссертации состоится “3” октября 2024 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета DSc.02./30.12.2019.К/Т.35.01 при Институте общей и неорганической химии (Адрес: 100170, Ташкент, Мирзо Улугбек, 77-а.тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (+99871) 262-76-90, e-mail: [iopxanruz@nuu.uz](mailto:iopxanruz@nuu.uz)).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института общей и неорганической химии (Зарегистрировано № 16). Адрес: 100170, Ташкент, ул. Мирзо - Улугбека, 77-а.тел.: (+99871) 262-56-60, факс: (+99871) 262-76-90.

Автореферат диссертации разослан “18” сентября 2024 года.  
(реестр протокола рассылки № 16 от “18” сентября 2024 года).



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

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

**И.Д. Эшметов**  
Председатель Научного семинара при научном совете по присуждению ученых степеней, д.т.н., проф.

## **ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации доктора наук (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В сегодняшний день в технологических целях широко используются адсорбенты с высокими сорбционными свойствами, их широко применяют в качестве катализаторов при нефтепереработке и при разделении углеводородов, глубокой осушке природных газов. В настоящее время ведется много исследовательских работ по синтезу цеолитов на основе такого сырья, как бентонит, каолин, нефелин. Использование синтетических цеолитов для улучшения качества топлив позволяет поддерживать экологический баланс. Поэтому спрос на синтетические цеолиты увеличивается с каждым днем.

Во всем мире проводится множество научных исследований в области синтеза цеолитов на основе сырья, содержащего оксиды кремния и алюминия. При этом особое внимание уделено следующим задачам: оптимизацию времени синтеза цеолитов и разработке экономически удобных методов; определению пропорций сырья, необходимого для производства цеолита; изучению адсорбции полярных и неполярных молекул в синтезированных цеолитах, исследование механизма взаимодействия адсорбент-адсорбат; характеристику размера пор с использованием уравнений теории объемного насыщения микропор (ЕОНМ) при определении изотерм адсорбции; определению сорбционно-структурных свойств цеолитов.

Сегодня в результате развития нефтегазохимической промышленности в нашей стране наблюдается создание современных производств, а также расширение видов и размеров конкурентоспособной и качественной продукции. В результате достигаются научно-практические успехи в синтезе цеолитов и изучении их адсорбционных свойств для процессов осушки газов. В третьем направлении Новой Стратегии развития Узбекистана, направленной на дальнейшее развитие Республики Узбекистан, поставлена задача «Внедрение рыночных механизмов в сфере поставок природного газа с установлением гарантий социальной защиты путем ускорения трансформационных процессов в нефтегазовой сфере»<sup>1</sup>. В связи с этим сегодня приобретает все большее значение синтез адсорбентов с высокоэффективными адсорбционными свойствами для очистки от присадок в нефтегазовой промышленности нашей страны.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан от 21 августа 2020 г. № УП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и эффективности науки в

---

<sup>1</sup>Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года УП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

сферах химии и биологии», ПП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», УП-388 от 30 октября 2022 года «Об утверждении целевой программы стратегического развития химической и газохимической промышленности», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

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

#### **Степень изученности проблемы.**

В Bananezhad, M R Islami, E Ghonchepour, D. Boukadir, N. Bettahar, V. Yu. Prokof'ev, N. E. Gordina, C. A Ríos, C. D. Williams, M. J. Maple, M. Xu, M. Cheng, X. Bao, X. Liu, D. Tang и многие другие ученые проводили в научно-технической литературе мира научные исследования по получению цеолитов с высокими адсорбционными свойствами на основе каолина.

В нашей стране под руководством д.х.н., профессора Г.У. Рахматкариева была создана научная школа, представителями этой школы Эргашевым О.К., Рахматкариевой Ф.Г., Бахроновым Х.Н., Абдурахмановым Э.Б., Джумаевой Д.Дж., Якубовым Ю.Ю., Абдулхаевым Т.Д., Кохаровым М.Х., Далиевым Г.А. и другими учеными были исследованы изотерма, энтропия, дифференциальная теплота и термокинетика адсорбции цеолитов типа А, X, Y и ZSM-5, глинистых минералов, мусковита, силикагеля, рутила и других адсорбентов в образцах на установке АКВК (адсорбционный калориметр в высоком вакууме).

По анализам литературы в этом направлении можно сказать, что многие известные зарубежные ученые и узбекские ученые проводили научные исследования по синтезу цеолитов и изучению их адсорбционных свойств.

Следует отметить, что до сих пор проведено недостаточно исследований по сокращению временных и энергетических затрат в процессе синтеза цеолитов на основе природного каолина, созданию оптимальных методов синтеза, изучению физико-химических и адсорбционных свойств этих цеолитов.

**Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.**

Диссертационные исследования выполнены в рамках реализации фундаментальных проектов и бюджетной программы FA-F-7-010 плана исследований Института общей и неорганической химии по темам «Энергетика, строение и расположение ионно-молекулярных кластеров на поверхности наноструктурированной решетки цеолита типа фожазита» (2017-2020 гг) и «Заменить импортные адсорбенты на оксиды алюминия и



кремния, изучить энергию сорбции паров воды, метилового и этилового спирта и других соединений на микропорах и поверхности адсорбентов на основе каолина с целью разработки теоретических основ адсорбции», а также «Изучить энергию сорбции сульфидов и других соединений на поверхности цеолита, угольных сорбентов с целью замены импортного ряда сорбентов и разработать теоретические основы адсорбции» (2022 г).

**Цель исследования.** Получить цеолит NaA на основе Ангреноского каолина АКФ-78 и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  и определить его адсорбционные свойства.

**Задачи исследования.**

Предложить способ получения адсорбентов гидротермальным методом на основе ангреноского каолина марки АКФ-78 и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ;

Определение оптимальных условий получения синтетических цеолитов из местного сырья, содержащего оксиды кремния и алюминия;

Исследование структуры синтезированных цеолитов методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии;

Определение изотерм адсорбции молекул воды на сырье;

Исследование изотерм адсорбции и описание сорбционно-структурных свойств и размеров пор с использованием уравнений теории объемного насыщения микропор;

Определение адсорбции паров воды и углекислого газа ( $CO_2$ ), механизмов адсорбент-адсорбатного взаимодействия в адсорбентах, синтезированных из ангреноского каолина АКФ-78.

В качестве **объекта исследования** были взяты синтетический цеолит - адсорбент NaA, молекулы воды и углекислого газа ( $CO_2$ ), полученные на основе Ангреноского каолина марки АКФ-78 и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

**Предметом исследования** являются методы синтеза импортозамещающих цеолитов на основе местного сырья (каолина), участие цеолита в процессах переработки продуктов нефтегазовой промышленности, их коллоидно-химические и адсорбционные свойства (механизм адсорбент-адсорбатного действия).

**Методы исследования.**

В данной диссертационной работе использованы физические и коллоидно-химические (ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, калориметрия, высоковакуумная калориметрическая установка и др.) методы исследования и анализа.

**Научная новизна результатов исследования:**

С использованием обогащенного Ангреноского каолина марки АКФ-78 и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  создан способ получения синтетического микропористого цеолита;

Синтетический микропористый цеолит NaA был получен гидротермальной обработкой раствором NaOH на смеси 2,2:1 Ангреноского каолина марки АКФ-78 и  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , нагретой при температуре 650°C;

Доказано, что значения размера кристаллов полученного цеолита находились в пределах от  $D=1,79 \cdot 10^{-10}$  м до  $4,9 \cdot 10^{-8}$  м, плотности дислокаций  $\delta=10^{14}$  до  $10^{17}$ , межрешеточной деформации  $\varepsilon$  от 0,019 до 0,24;

Установлено, что пики интенсивности синтетического микропористого цеолита NaA, полученного с использованием термически обработанного Ангренского каолина марки АКФ-78 и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , соответствуют пикам интенсивности цеолита Linde Na-A;

Установлено, что дифференциальные теплоты адсорбции паров воды на синтетических микропористых цеолитах NaA имеют вид волнистой ступени, а при начальных насыщениях дифференциальные теплоты адсорбции в 2-3 раза превышают теплоты конденсации;

По результатам адсорбции  $\text{N}_2$  на полученном синтетическом микропористом цеолите NaA определены значения его специальной удельной поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}=624,74 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и среднего объема пор ( $D=14,24 \text{ \AA}$ ).

#### **Ниже приведены практические результаты исследования:**

Возможность получения микропористых адсорбентов из местного сырья создана на основе результатов теоретических и практических исследований механизма адсорбции молекул воды и углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) в пространствах цеолита NaA;

Разработан удобный метод определения механизма адсорбции микрокалориметрическим методом в высоковакуумной адсорбционной установке;

Обоснованы возможности извлечения молекул воды и углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) путем адсорбции из состава нефтепродуктов (бензина, дизельного топлива) на заводе ОАО «Фергана НПЗ»;

С помощью адсорбентов удалось эффективно очистить такие дополнительные соединения, как метилсульфид, этилсульфид, метилмеркаптан, этилмеркаптан в нефтепродуктах, выходящих с завода ОАО «Фергана НПЗ».

#### **Достоверность результатов исследования.**

Результаты исследований, проведенных на синтезированных образцах, объясняются использованием ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, высоковакуумной адсорбционной калориметрической установки при изучении коллоидно-химических и физико-химических свойств адсорбентов и объясняется успешным прохождением лабораторных испытаний предприятий-производителей.

#### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов настоящего исследования обусловлена целью теоретического развития физической адсорбции, это также является основой для определения основных термодинамических

функций изучаемых систем, необходимых для практического расчета устройств и процессов в сорбционной технологии.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что изучение полных механизмов процесса от начального давления до давления насыщения при адсорбции нескольких молекул адсорбентами и ионно-молекулярными комплексами, образуемыми молекулами с катионами в активных центрах, приводит к синтезу и практическому применению новых цеолитов и служит для применения в учебном процессе по специальным курсам физики и коллоидной химии для магистрантов ВУЗа.

#### **Внедрения результатов исследования.**

На основе синтеза обогащенных каолиновых и цеолитовых адсорбентов марки АКФ-78 на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и определения их адсорбционных свойств:

Способ очистки нефтепродуктов от дополнительных молекул воды и углекислого газа с использованием цеолита NaA включен в «Перечень перспективных разработок для внедрения в 2024-2026 годах» ООО «Фергана НКИЗ» (регистрационный номер ООО «Фергана НКИЗ» 01-02/2004 от 4 сентября 2023 года). В результате он позволяет очищать нефтепродукты от дополнительных молекул воды и карбонатных соединений;

Способ очистки нефтепродуктов от дополнительных сернистых соединений, таких как метилсульфид, этилсульфид, метилмеркаптан, этилмеркаптан, с использованием цеолита NaA внедрен в практику ООО «Фергонская НКИЗ» (ООО «Фергонская НКИЗ» от 04.09.2023/01-02/2004). В результате в процессе переработки нефтепродуктов сернистые соединения могут быть очищены до 1,2 раз.

**Апробация результатов исследования.** Результаты этих исследований были представлены и обсуждены на 7, в том числе 3 международных и 4 республиканской научно-практических конференциях.

**Объявление результатов исследования.** Основные результаты диссертации изложены в 14 научных работ, из них 5 статьи в республиканских журналах, 2 статья в зарубежных журналах, рекомендованных к публикации диссертации основных научных результатов доктора философии (PhD) ВАК РУз.

**Размер и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения, использованных источников литературы, приложений. Основной печатный текст диссертации составляет 100 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** обосновывается актуальность и востребованность, цель и задачи темы диссертации, а также характеризуются объект и предмет

исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, изложены теоретическая и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Строение, получение и анализ адсорбционных свойств цеолитов типа LTA**» изложены общие представления о детальном строении цеолитов типа LTA, то есть о количестве и расположении катионов в их суперпространствах и активных центрах, а также представлена информация о методах синтеза цеолитов LTA различными методами мировых ученых. Кроме того, в этой главе описаны специфические свойства цеолитов типа LTA, их промышленное применение и адсорбционные возможности.

Методы определения объектов исследования, их состава и физико-химических характеристик.

Во второй главе диссертации «**Объекты исследования, их состав и методы определения физико-химических характеристик**» описаны подробные сведения о методе ИК-спектроскопии, методе рентгенофазового анализа, калориметрическом методе, а также анализ высоковакуумной адсорбционной микрокалориметрической установки, ее преимуществ и расчеты по формулам результатов проведенных в нем исследований.

В третьей главе диссертации «**Синтез цеолита NaA на основе Ангреноского каолина марки АКФ-78 и  $\gamma$ - $Al_2O_3$  и физико-химическое исследование его структуры**» представлены результаты экстракции цеолита, физико-химического анализа, ИК-спектра, рентгенофазового анализа синтезированного цеолита.

В качестве источника алюмосиликата в данных исследованиях был выбран Ангреноский каолин, производимый в нашей республике. Химический состав сырья приведен ниже (таблица 1):

Таблица 1

**Химический состав Ангреноского каолина**

Вещество	$Al_2O_3$	CaO	$Fe_3O_4$	$K_2O$	MgO	$Na_2O$	$P_2O_5$	$SiO_2$	TiO	Другие вещества
%	31.2	1.24	0.8	0.283	0.723	4.69	0.07	48.9	0.45	11.674

Прежде всего каолин очищали от соединений, мешающих процессу синтеза. Органическая кислота ( $H_2C_2O_4$ ) была выбрана с учетом того, что в процессе удаляются преимущественно соединения железа. При этом измельченный образец обрабатывали 0,5 М раствором  $H_2C_2O_4$  при

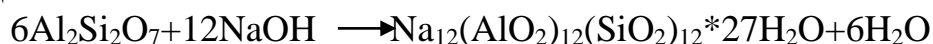
температуре 100°C (таблица 2). После этого охлаждают до комнатной температуры, фильтруют и снова сушат пробу при 100°C.

Таблица 2

**Состав очищенного каолина**

Вещество	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Другие вещества
%	37.4	5.5	55.6	0.1	1.4

При синтезе цеолитов использовался минерал группы каолина состава Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. Для активации и повышения реакционной способности этого минерала каолин переводили в метакаолин путем нагревания в пределах 500-800°C. Образовавшийся аморфный метакаолин обрабатывали растворами гидроксидов щелочных металлов соответствующей концентрации. Из литературы известно, что этот процесс часто проводят при температуре до 100°C. Если в процессе синтеза используется непрокаленный каолин, его переводят в полевой паттоид или гидросодалит раствором NaOH. При обработке метакаолина раствором NaOH образовывались цеолиты типа А по следующей схеме реакции.



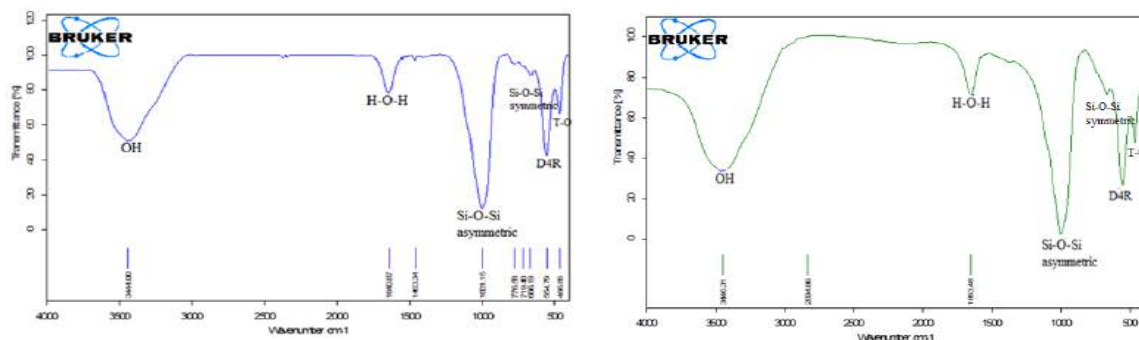
Каолин является природным алюмосиликатом, содержащий оксиды кремния и алюминия в мольном соотношении 1,0-1,15. Кристаллы каолина состоят из слоев ТО и каждый слой ТО состоит из октаэдрического (О) слоя, состоящего из ионов кислорода, алюминия и гидроксила, и набора тетраэдрических (Т) слоев, состоящих из прикрепленных к нему ионов кремния и кислорода. В данной исследовательской работе синтетический цеолит NaA был синтезирован из местного каолина (рисунок 1).



**Рис.1. Схема получения синтетического цеолита NaA**

При нагревании каолина, обработанного раствором щавелевой кислоты, при температуре 650°C в течение 4 часов он превращается в метакаолин в результате термической дегидратации. Полученную смесь метакаолин/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соотношении 2,2/1 смешивали с 2М раствором NaOH на магнитной мешалке (Stable Temp Cole Palmer) при температуре 50°C в течение 24 часов. Приготовленную смесь помещали в автоклав

емкостью 100 мл с тефлоновым покрытием и выдерживали при температуре 100°C в течение 16 часов.



**Рис.2. Спектры ИК-Фурье пропускания синтезированных цеолитов NaA и Linde NaA**

Образец несколько раз промывали дистиллированной водой от избытка NaOH (pH-7) и сушили в сушильном шкафу (ХОЛ-2,5,2,5,2,5/2М) при температуре 60°C в течение 12 часов. Затем его кальцинировали при 800°C в течение 6 часов.

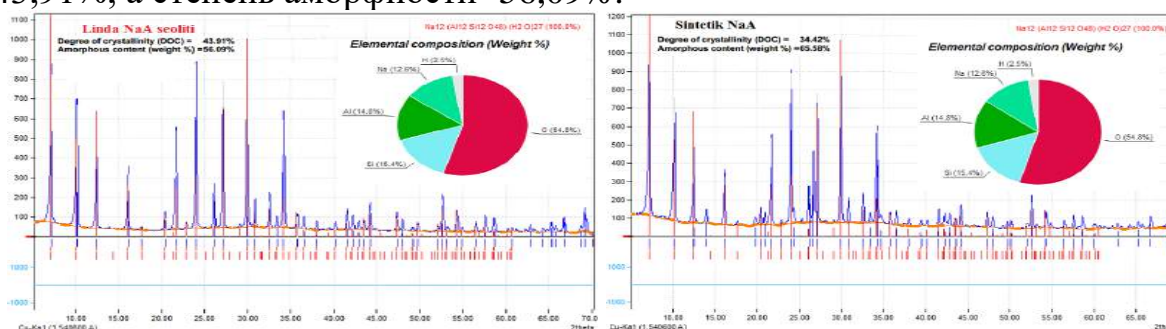
Синтезированный образец проверяли на инфракрасное поглощение и пропускание с помощью спектрометра (Bruker ALPHA II FT-IR) (рисунок 2). В результате исследований установлено, что в ИК-Фурье-спектре образца синтезированного цеолита NaA наблюдаются резкие пики высокой интенсивности в области 1001,15 см<sup>-1</sup>. Эти пики высокой интенсивности соответствуют сильной асимметричной колебанию Si-O-Si. Колебания в области 466,86 см<sup>-1</sup> с резкой полосой близки к колебаниям Si-O или Al-O. Симметричное колебание Si-O-Si зафиксировано в области 719,40 см<sup>-1</sup> и можно заметить, что оно имеет меньшую интенсивность по сравнению с асимметричным колебанием ответвленной связи Si-O-Si. В этом случае мы видим, что симметричное колебание менее вероятно, чем растяжение и изгиб связи Si-O-Si с асимметричным колебанием. Другая резкая линия появляется при области 566,09 см<sup>-1</sup>, что демонстрирует наличие двойного 4-кольца (D4R), который является вторичным строительным блоком в структуре цеолита типа LTA. Интенсивность этой структурно чувствительной линии указывает на значительное изменение аморфной массы, указывая на то, что свежеприготовленный гель претерпел большую массовую конверсию в кристаллический цеолитный материал типа NaA.

Спектры синтезированного образца сравнивались со спектрами цеолита NaA фирмы Linde. Цеолит Linde NaA также был протестирован на поглощение и пропускание инфракрасных лучей с помощью спектрометра (Bruker ALPHA II FT-IR).

Кроме того, синтезированный образец цеолита NaA имеет две ИК-полосы, характерные для воды гидратации цеолита. В цеолитах молекулы воды связаны с катионами, где атом водорода в некоторой степени связан с ионами кислорода кольца. Связывание молекул воды с катионом цеолита

или ионами кислорода в кольце зависит от открытой структуры структуры. Широкополосное колебание, наблюдаемое в области  $3444,0 \text{ см}^{-1}$ , указывает на то, что кольцо имеет водородную связь с ионами кислорода (ОН). Также видно, что в колебательной моде полученного спектрометра имеется интенсивная линия, характерная для молекулы воды, при области  $1640,87 \text{ см}^{-1}$ . Резкий и глубокий колебательный режим гидратационной воды цеолита NaA указывает на гидрофобную природу цеолита NaA и высокий процент гидратационной воды.

В ходе наших исследований с помощью рентгеновского дифрактометра (SHIMADZU XRD-6100) были изучены гидротермально синтезированные образцы цеолита NaA и цеолита Linde NaA. В результате данных, полученных на рентгеновском дифрактометре, были зарегистрированы различные рентгеновские дифракционные пики (рисунок 3). Соответственно, пики в кристаллах цеолита Linde NaA сравнивались с основой веществ в глобальной кристаллической структуре и в результате было установлено, что она полностью соответствует формуле, содержащей  $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ . Также установлено, что цеолит Linde NaA имеет элементный состав O-54,8%, Si-15,4%, Al-14,8%, Na-12,6%, H-2,5%. Еще были изучены кристаллизация и аморфные уровни цеолита Linde NaA. Цеолит Linde NaA показал, что степень кристаллизации составляет -43,91%, а степень аморфности -56,09%.



**Рис.3. XRD рисунки кристаллов синтезированных цеолитов NaA и Linde NaA**

По анализу пиков в кристаллах синтетического цеолита NaA установлено, что его элементный состав состоит из O-54,8%, Si-15,4%, Al-14,8%, Na-12,6%, H-2,5%. Также при анализе пиков кристаллов синтетического цеолита NaA определяли степень кристаллизации и аморфности синтетического цеолита. Соответственно, было определено, что синтетический цеолит NaA имеет кристалличность 34,42% и уровень аморфности -65,58%. Размер кристаллов образцов определяли по уравнению Шеррера на основе данных дифракции рентгеновских лучей (уравнение 1).

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

где, 0,9 – постоянная, зависящая от формы кристаллитов;  $\theta$  – угол в центре пиков;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, ширина пика

равная 0,15406 (нм);  $\beta$  – полная ширина на половине высоты (FWHM) дифракционного пика;  $D$  – средний объем кристаллических веществ.

FWHM или  $\beta_{hkl}$  (полу максимум полной ширины) соответственно, представляет собой математический метод обнаружения пиков. Этот метод используется для генерации «пиков», которые можно использовать для расчета разрешения масс-спектрометра, создавшего анализируемый спектр.  $\beta_{hkl} = \beta_t + \beta_a$   $\beta_t$  – ширина линии, полученная из внешнего размера кристалла (уравнение 2),  $\beta_a$  – уширение линии за счет натяжения межатомной решетки (уравнение 3).

$$\beta_t = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} \quad (2) \quad \beta_a = 4\epsilon \tan\theta \quad (3)$$

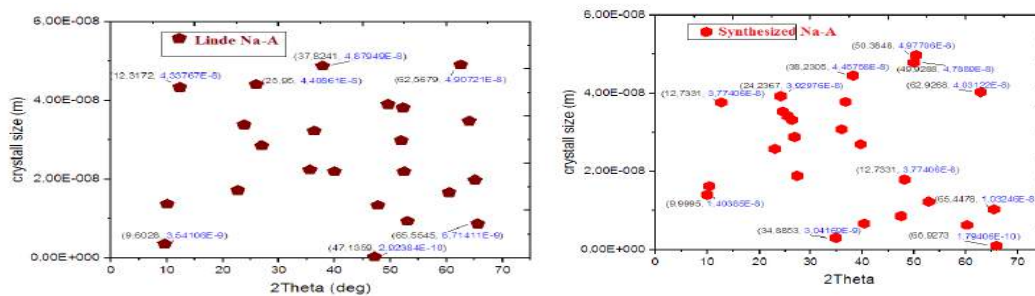


Рис.4. Размер кристаллов цеолитов Linde NaA и синтезированного NaA

Расширив эту линию, можно измерить размер кристалла и деформацию решетки. Установлен размер ( $D$ ) кристаллов цеолита Linde NaA от  $2,92 \cdot 10^{-10}$  мкм до  $4,8 \cdot 10^{-8}$  мкм. А размер ( $D$ ) синтезированных кристаллов цеолита NaA составляет от  $1,79 \cdot 10^{-10}$  м до  $4,9 \cdot 10^{-8}$  м (рис. 4).

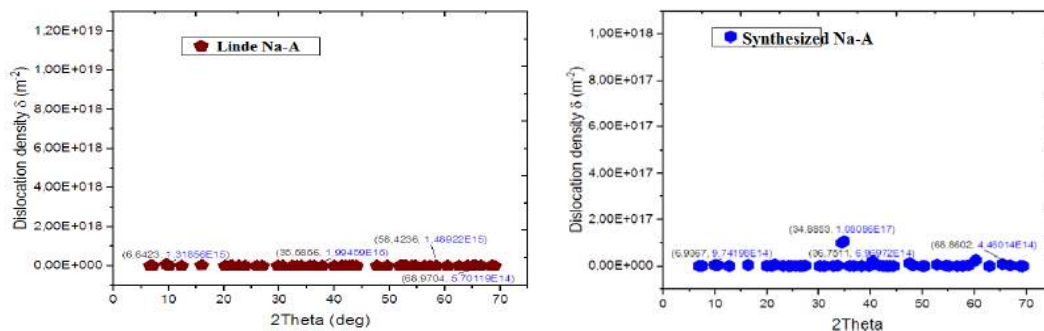


Рис.5. Плотность дислокации образцов

Кристаллы Linde NaA и синтезированных цеолитов NaA имеют разные размеры, при этом деформация кристаллической решетки вызвана искажением кристаллической решетки, что, в свою очередь, приводит к дислокациям решетки. Было установлено, что плотность дислокаций на поверхности кристаллов Linde NaA составляет от  $10^{14}$  до  $10^{15}$ . Синтезированные цеолиты NaA имеют плотность дислокаций от  $10^{14}$  до  $10^{17}$  (рисунок 5). Плотность дислокаций определяется с помощью (уравнение 4):

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4)$$

В четвертой главе диссертации «Адсорбционные свойства цеолита NaA, синтезированного на основе Ангреноского каолина и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ »



проведены адсорбционные измерения адсорбции воды и паров  $\text{CO}_2$  на синтетическом цеолите NaA в уникальной высоковакуумной калориметрической установке, позволяющей проводить адсорбционные измерения с высокой точностью.

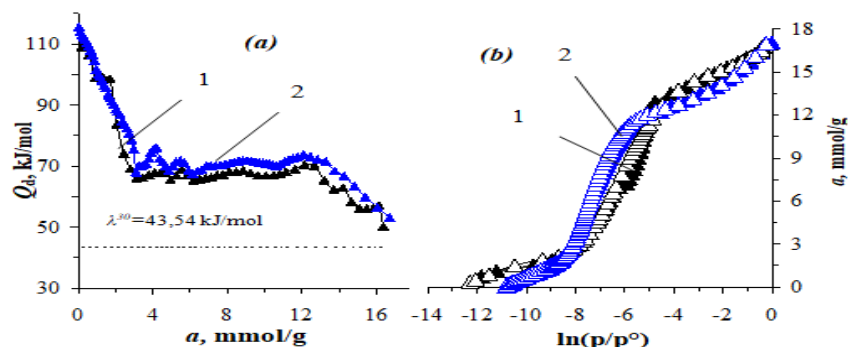


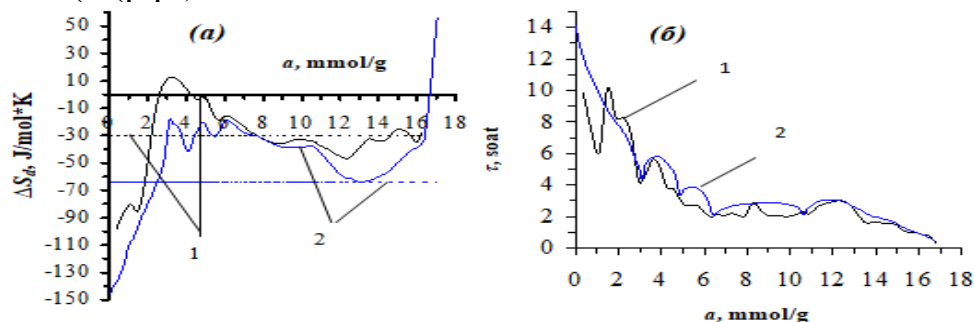
Рис.6. Дифференциальная теплота адсорбции воды на цеолите Linde NaA (1) и синтетическом NaA (2) при 303 К (а), изотерма адсорбции воды на цеолите NaA (б) ( $\Delta$ -экспериментальное значение;  $\blacktriangle$ -значения, рассчитанные по уравнению ТОЗМ)

### Изотерма и дифференциальная теплота адсорбции молекул воды на цеолите NaA.

На рис. 6(а) показаны количество ( $a$ ) и дифференциальная теплота ( $Q_d$ ) адсорбции молекул воды на цеолитах Linde NaA (1) и синтетических NaA (2) при температуре 303 К. Длинные линии указывают теплоту конденсации воды при температуре 303К ( $\lambda^{30}=43,5$  кДж/моль). Дифференциальная теплота первоначально адсорбированных молекул воды на цеолите NaA(2) составляет  $\sim 115,60$  кДж/моль, а на цеолите Linde NaA(1) она равна  $107,8$  кДж/моль. В этом случае адсорбция для цеолита NaA(2) равна  $a=0,04$  ммоль/г. Дифференциальная теплота адсорбции равномерно распределяется в микропорах за счет того, что в ходе эксперимента к адсорбенту направляется небольшое количество молекул воды. Поэтому дифференциальная теплота адсорбции постепенно закономерно уменьшается. График дифференциальной теплоты адсорбции имеет слабоволнистую форму. Адсорбция протекает с дифференциальным теплообменом до 3 ммоль/с, то есть уменьшается, что можно характеризовать миграцией катионов  $\text{Na}^+$  в полостях и переносом их в сверхполости.

Адсорбция может происходить в три стадии, пока количество не достигнет 3 ммоль/г. Каждый этап происходит при адсорбции 1 ммоль/г молекул воды. В этом случае дифференциальные теплоты адсорбции равны 100 кДж/моль, 88,60 кДж/моль и 68 кДж/моль. Наблюдается, что теплота адсорбции достигает небольшого максимума в диапазоне от 3 до 14 ммоль/г. В этих интервалах частично сохраняется непрерывность значений дифференциальной теплоты адсорбции. Продолжительность адсорбции равна 69 кДж/моль. После 14 ммоль/г наблюдается уменьшение теплоты адсорбции молекул воды. Уменьшение теплоты адсорбции наблюдается при насыщении цеолита NaA молекулами воды. При

достижении стадии насыщения наблюдается приближение теплоты к значению конденсации. Величину адсорбции (рисунок 7-б) выражали изотермой ( $\ln(p/p^0)$ ).



**Рис.7. Дифференциальная энтропия адсорбции воды на цеолите Linde NaA (1) и синтетическом NaA (2) при температуре 303 К (а), равновесное время адсорбции воды на цеолите NaA (б)**

Представлена адсорбция воды на цеолитах Linde NaA (1) и синтетических NaA (2) при температуре 303 К и относительном давлении  $\sim 10^{-6}$   $p/p^0$  ( $p^0$  – давление водяного пара,  $p^0$  (303К) = 4,42 кПа). При начальных насыщениях изотерма адсорбции для цеолита Linde NaA (1) синтетического NaA (2) составляет  $\ln(p/p^0)=-12,24$  и  $\ln(p/p^0)=-10,16$ , где величина адсорбции, равная 0, будет быть равным 0,07 ммоль/га. При последующей адсорбции молекул воды величина адсорбции медленно стремится в сторону оси адсорбции до 1,75 ммоль/г. Адсорбцию воды на цеолитах Linde NaA (1) и синтетических NaA (2) можно объяснить уравнениями трехчленной теории объемного насыщения микропор. Расчеты с использованием МНТН выражены в уравнениях 6 и 7.

$$a(Linda) = 2.1 \exp[A/29,37]^{10} + 12,08 \exp[A/16.31^5] + 2.9 \exp[A/4.78]^1 \quad (6)$$

$$a(sintetik) = 1.8 \exp[A/25,09]^{10} + 9,5 \exp[A/18.9]^{10} + 6.1 \exp[A/6.51]^1 \quad (7)$$

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  $P$ ).

На рис. 7(а) представлена дифференциальная молярная энтропия адсорбции воды на цеолитах Linde NaA (1) и синтетических NaA (2). Дифференциальная энтропия адсорбции изначально составляет -99,89 Дж/моль·К для цеолита Linde NaA (1), тогда как для синтетического NaA (2) она начинается с -145,12 Дж/моль·К. Для цеолита NaA(2) это значение энтропии составило 0,07 ммоль/г. При уменьшении значения энтропии до -17,63 Дж/моль·К величина адсорбции составила 3 ммоль/г. При величине адсорбции до 8 ммоль/г график энтропии имел волнистый характер. Средняя интегральная энтропия адсорбции воды на полученном в ходе исследования образце цеолита составила -30,89 Дж/моль·К для цеолита Linde NaA (1) и -63,78 Дж/моль·К для синтетического NaA (2). Увеличение значений энтропии наблюдалось в диапазоне от 13 ммоль/г до 16,5 ммоль/г. Видно, что адсорбированные молекулы воды стремятся к энтропии стандартного состояния.

На рис. 7(б) показано равновесное время адсорбции воды на цеолитах Linde NaA (1) и синтетическом NaA (2). Равновесное время адсорбции воды на синтетическом цеолите NaA(2) составляло первоначально 14 часов, а на цеолите Linde NaA(1) - 10 часов. Далее при величине адсорбции до 2 ммоль/г тепловой баланс составлял 4 часа. Время адсорбционного равновесия первоначально тратится на распределение катионов в адсорбенте (цеолите) из-за малого числа молекул адсорбата (воды), то есть на адсорбцию уходит больше времени. После этого время баланса постепенно уменьшалось. При величине адсорбции молекул воды до 8 ммоль/г время теплового равновесия практически не менялось. На этом этапе можно наблюдать образование ионных молекулярных комплексов с катионами  $\text{Na}^+$  в пространствах с одинаковыми размерами пор.

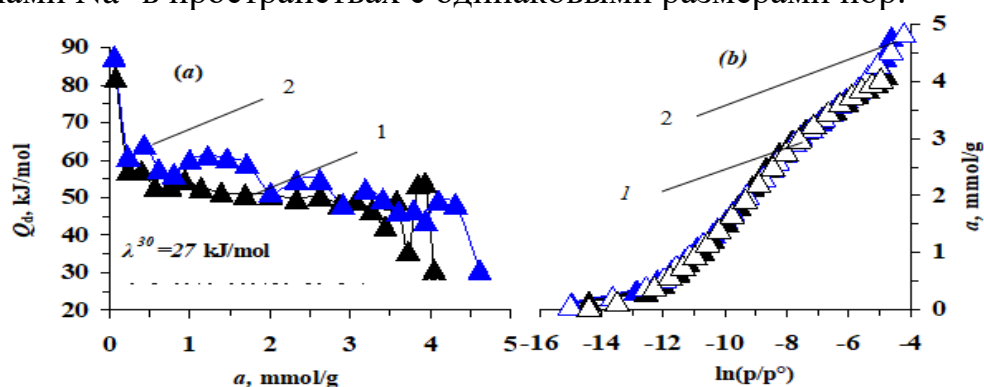


Рис.8. Дифференциальные теплоты (а) и изотерма (б) адсорбции  $\text{CO}_2$  на Linde NaA(1) и синтетическом цеолите NaA (2) при 303К ( $\Delta$ - экспериментальные значения;  $\blacktriangle$ - расчетные значения с помощью МНТН)

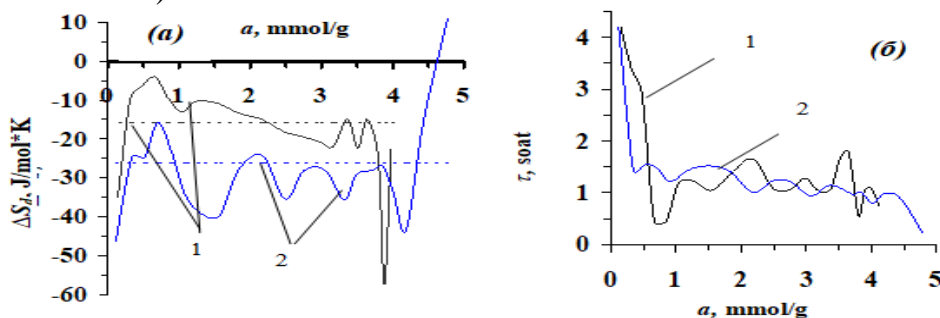
На рис. 8(а) показаны дифференциальные теплоты адсорбции ( $Q_d$ ) молекул  $\text{CO}_2$  на цеолитах Linde NaA (1) и синтетических NaA (2) при 303 К, теплота конденсации в обрывных линиях ( $l_{30}=27$  кДж/моль). NaA имеет начальную величину адсорбции диоксида углерода 0,06 ммоль/г и  $Q_d \sim 87,7$  кДж/моль по сравнению с 83,7 кДж/моль для цеолита Linde NaA (1). Теплота начальной адсорбции молекул углекислого газа максимальна. Следующие адсорбированные молекулы углекислого газа снизились до 61,60 кДж/моль при 0,23 ммоль/г. В сумме оно составило 4,83 ммоль/г на синтетический цеолит NaA. Рассмотрен ступенчатый характер тепловой кривой адсорбции по стехиометрическому взаимодействию молекул  $\text{CO}_2$  с координационно ненасыщенными катионами  $\text{Na}^+$  в различных по энергетике однородных центрах полостей цеолита NaA.

На рис. 8(б) адсорбция  $\text{CO}_2$  на цеолитах Linde NaA (1) и синтетических NaA (2) при 303 К может быть объяснена трехчленными уравнениями в теории объемного насыщения микропор. Расчеты с использованием МНТН приведены в уравнениях 8 и 9.

$$a(\text{Linda})=4,23\exp[(A/25,09)^4]+2,57\exp[(A/12,14)^3] \quad (8)$$

$$a(\text{синтетик})=4,06\exp[(A/25,74)^4]+2,3\exp[(A/11,79)^3] \quad (9)$$

где,  $a$  — количество  $\text{CO}_2$ , адсорбированного в микропорах, в ммоль/г, то есть  $A = RT \ln(P^\circ/P) - 1$  ммоль/г, работа, совершаемая по перемещению газа от поверхности (давление  $P^\circ$ ) к равновесному состоянию газовой фазы (давление  $P$ ).



**Рис.9. Дифференциальная энтропия адсорбции воды (а) на Linde NaA и синтетическом цеолите NaA при температуре 303К, равновесное время адсорбции воды на цеолите NaA (б)**

На рисунке 9(а) показана молярная дифференциальная молярная энтропия адсорбции ( $\Delta S_d$ )  $\text{CO}_2$  на цеолитах Linde NaA (1) и синтетических NaA (2). Стандартный  $\text{CO}_2$  имеет энтропию, равную нулю. В целом кривая  $\Delta S_d$  лежит выше энтропии жидкого углекислого газа и состоит из небольшого участка в конце кривой. Судя по виду кривой дифференциальных теплот адсорбции, энтропия адсорбции  $\text{CO}_2$  в NaA увеличивается на  $-46,12$  Дж/моль·К на начальном участке, а в Linde NaA - на  $-36,08$  Дж/моль·К (1). Цеолит увеличивается, затем проходит через максимум и минимум на первых двух участках и почти линейно уменьшается на третьем участке. После окончания процесса адсорбции энтропия резко снижается, пересекает нулевую линию и достигает  $62,76$  Дж/моль·К, в результате чего она также резко возрастает в положительной части. Средняя молярная интегральная энтропия адсорбции  $\text{CO}_2$  в цеолите NaA составляет  $-26,35$  Дж/моль·К.

На рис. 9(б) представлен график времени термического равновесия при адсорбции молекул  $\text{CO}_2$  на цеолитах Linde NaA (1) и синтетических NaA (2). Первоначально время теплового равновесия велико. Сначала равновесие было достигнуто через 4,6 часа. Когда величина адсорбции достигала 0,25 ммоль/г, время равновесия составляло 3,4 часа. Время термического равновесия увеличивали до 3 часов до достижения 0,5 ммоль/г. Это указывает на то, что одной молекуле углекислого газа труднее адсорбироваться на каждом катионе  $\text{Na}^+$ . Как и график дифференциальной теплоты адсорбции, график времени равновесия теплоты адсорбции совпадает с изменением сорбции. По окончании процесса теплота адсорбции в обоих цеолитах уменьшалась до нескольких минут.

#### **БЭТ-анализ синтезированных молекулярных сит из цеолита NaA.**

Площадь поверхности является важным параметром для оценки адсорбционной способности цеолитовых молекулярных сит. Как правило,

чем выше удельная поверхность, тем выше адсорбционная способность. Представлены данные БЭТ и изотермы адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> синтезированных цеолитных молекулярных сит NaA, Linde NaA. В таблице 3 показан площадь поверхности синтезированного цеолита NaA молекулярного сита составила 624,74 м<sup>2</sup>/г, что несколько меньше, чем у цеолита Linde NaA (658,96 м<sup>2</sup>/г), что свидетельствует о значительном улучшении адсорбционной способности синтезированного цеолита NaA молекулярные сита.

Таблица 3

Образец	Площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г) S <sub>ВЕТ</sub>	Объем пор (см <sup>3</sup> /г)	Средний размер пор (Å)
Синт. NaA	624,74	0.1774	14,24
Linde NaA	658,96	0.1918	8,89

Изотерма адсорбции N<sub>2</sub> молекулярного сита на синтезированном цеолите NaA соответствует типичной изотерме I типа (по классификации IUPAC), аналогичной изотерме адсорбции микропористого Ленгмюра на цеолите NaA. Также установлено, что изотерма адсорбции N<sub>2</sub> на цеолите Linde NaA соответствует изотерме I типа (по классификации IUPAC), указывающей на явления макропористой адсорбции.

### ВЫВОДЫ

Основные научные результаты, полученные при работе с диссертацией, заключаются в следующем:

1. Цеолит NaA получен гидротермальным методом на основе Ангреноского каолина АКФ-78 и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Проведен ИК-спектральный, рентгенофазовый и сканирующий электронный микроскопический анализы полученного цеолита, на основании которых был изучен химический состав и физико-химические свойства цеолита.

2. В высоковакуумной адсорбционной калориметрической установке были получены изотермы адсорбции паров воды и углекислого газа на цеолите NaA и значения величины адсорбции. На основании полученных значений с помощью уравнений БЭТ и Ленгмюра определяли относительную площадь поверхности, микро- и мезопор, а также объем насыщения адсорбента.

3. Для насыщения синтезированного цеолита NaA использовали 16,71 ммоль/г воды. При насыщении величина дифференциальной теплоты сначала была высокой, затем ступенчато уменьшалась в процессе адсорбции адсорбата. Средняя интегральная дифференциальная энтропия составила -63,78 Дж/моль•К, молекулы воды адсорбировались на цеолите в стабильном состоянии. При начальных насыщениях много времени тратилось на установление адсорбционного равновесия. По мере насыщения цеолита водяными парами термокинетика адсорбции происходила через несколько минут.

4. При адсорбции паров углекислого газа на цеолите NaA, полученном из Ангреноского каолина марки АКФ-78 и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , теплота адсорбции составляет 87,7 кДж/моль при величине адсорбции 0,06 ммоль/г. Дифференциальная теплота адсорбции сначала снижается волнообразно, а затем составляет от 0,23 ммоль/г до 0,8 ммоль/г при адсорбции адсорбатов и составляет первую ступень. На этом этапе теплота адсорбции снижается на 5,2 кДж/моль. Среднее интегральное значение энтропии составляет -26,35 Дж/моль·К. Время адсорбционного равновесия первоначально начинается с 4,6 часов и уменьшается до нескольких минут в зависимости от адсорбции цеолита NaA на поверхности. Синтетический цеолит NaA адсорбирует в общей сложности 4,83 ммоль/г углекислого газа.

5. По данным уравнения БЭТ проведено сравнение изотерм адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  синтезированных цеолитных молекулярных сит NaA и Linde NaA. При этом площадь поверхности синтезированного цеолитного молекулярного сита NaA составила 624,74 м<sup>2</sup>/г, в результате было показано, что оно имеет несколько меньшую величину, чем цеолит Linde NaA (658,96 м<sup>2</sup>/г), что, в свою очередь, показало значительное улучшение адсорбционной способности синтезированных сит из молекул цеолита NaA. Установлено также, что изотерма адсорбции  $\text{N}_2$  синтезированного молекулярного сита из цеолита NaA соответствует типичной изотерме I типа (по классификации IUPAC), аналогичной изотерме адсорбции Ленгмюра в цеолите NaA. Размер пор синтезированного цеолита NaA составил 0,1774 см<sup>3</sup>/г, цеолита Linde NaA - 0,1918 см<sup>3</sup>/г, средние значения размера пор составили 14,24 Å для синтетического цеолита NaA и 8,89 Å для цеолита Linde NaA. Å определяли на устройстве Quantachrome-Automated Gas Sorption.

6. Синтез синтетических цеолитов на основе местного сырья, содержащего оксиды кремния и алюминия, и вовлечение их в производство остается одной из актуальных задач. Производство продукции с использованием местного природного сырья снижает зависимость от импортируемых из зарубежных стран цеолитов и способствует рациональному использованию природных ресурсов.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE  
DSc 02/30.12.2019.K/T.35.01 AT INSTITUTE OF GENERAL AND  
INORGANIK CHEMISTRY**

---

**INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

**OYDINOV MUKHLIS XOLIQLI O'G'LI**

**PREPARATION OF SYNTHETIC NaA ZEOLITE USING ENRICHED  
AKF-78 GRADE ANGREN KAOLIN AND THEIR ADSORPTION  
PROPERTIES**

**02.00.11–Colloidal and Membrane Chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF DOCTORAL OF PHILOSOPHY (PHD) ON  
CHEMISTRY SCIENCES**

**Tashkent-2024**

The topic of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation in chemical sciences is registered with the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2024.2.PhD/K800

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

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

**Research Supervisor:**

**Abdurakhmonov Eldor B.**  
doctor of chemical sciences, senior researcher

**Official Opponents:**

**Ergashev Oybek K.**  
doctor of chemical sciences, professor

**Xandamov Davron A.**  
doctor of chemical sciences, professor

**Leading organization:**

**National University of Uzbekistan**

Defense will take place on 3 October 2024 at 10<sup>00</sup> o'clock at the meeting of scientific council DSc 02/30.12.2019.K/T.35.01 under Institute of General and Inorganic Chemistry. 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](mailto: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 16). (Address: 77-a, Mirzo Ulugbek Street, 100170, Tashkent, tel.: (99871) 262-56-60).

Abstract of dissertation was mailed by «18» September 2024 y.

(mailing report № 16, from «18» September 2024 year).



**B.S.Zakirov**  
Chairman of a Scientific council  
on awarding of scientific degree Dr ch.sci., prof.

**D.S.Salikhanova**  
Scientific secretary of Scientific council  
on award of scientific degree, Dr tech.sci., prof.

**I.D.Eshmetov**  
Chairman of scientific seminar at scientific council on  
awarding of scientific degree, Dr tech.sci., prof.



## INTRODUCTION (abstract of DSc thesis)

**The aim of the research work** is to obtain AKF-78 brand Angren kaolin and NaA zeolite based on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and to determine its adsorption properties.

**The object of the research work** of the methods of synthesizing import-substituting zeolites based on local raw materials (kaolin), the participation of zeolite in the processes of refining oil and gas industrial products, and their colloid-chemical, adsorption properties (mechanism of adsorbent-adsorbate action)

**The scientific novelty of dissertation research consists in the following:**

-using enriched AKF-78 brand Angren kaolin and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a synthetic microporous zeolite production method was created;

-synthetic microporous NaA zeolite was obtained by hydrothermal treatment of heated AKF-78 at 650 °C brand Angren kaolin and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a ratio of 2.2:1 with NaOH solution;

-the crystal size of the obtained zeolite is from  $D=1.79 * 10^{-10}$  m to  $4.9 * 10^{-8}$  m, the dislocation density is from  $d=10^{14}$  m<sup>-2</sup> to  $10^{17}$  m<sup>-2</sup>, and the values of inter-lattice strain  $\varepsilon =0.019$  to  $0.24$  have been proven;

-the intensity peaks of the synthetic microporous NaA zeolite obtained using thermally treated AKF-78 brand Angren kaolin and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were found to correspond to the intensity peaks of Linde Na-A zeolite;

-the differential heats of water vapor adsorption on synthetic microporous NaA zeolites are in the form of a wavy step, and at initial saturations, the differential heats of adsorption are 2-3 times higher than the condensation heats;

-based on N<sub>2</sub> adsorption on the obtained synthetic microporous NaA zeolite, its surface area ( $S_{\text{BET}}=624,74$  m<sup>2</sup>\*g<sup>-1</sup>) and average pore size ( $D=14.24\text{\AA}$ ) were determined.

**Implementation of the research results.** Preparing for adsorbents on the basis of enriched AKF-78 brand Angren kaolin and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and on the basis of adsorption products:

The method of cleaning petroleum products from additional water and carbon dioxide molecules using NaA zeolite is included in the "List of promising developments for implementation in 2024-2026" of "Fergana NQIZ" LLC ("Fergana NQIZ " LLC reference number 01-02/2004 of September 4, 2023). As a result, it allows cleaning of additional water and carbonate compounds contained in petroleum products;

The method of cleaning petroleum products from additional sulfur compounds such as methyl sulfide, ethyl sulfide, methyl mercaptan, ethyl mercaptan using NaA zeolite was implemented in the practice of "Fergana NQIZ" LLC ("Fergana NQIZ" LLC dated September 4, 2023/01-02 Reference No. 2004). As a result, during the processing of petroleum products, sulfur compounds can be cleaned up to 1.2 times.

**The structure and volume of the thesis.** The composition of the dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of used literature and appendices. The volume of the dissertation is 100 pages.

**E‘LON QILINGAN ISHLAR RO‘YXATI**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I bo‘lim (I часть; part I)**

1. M.X.Oydinov, B.D. Igamov, I.R. Bekpulatov, E.B. Abduraxmonov, G.T. Imanova. Analysis of Na-A zeolite based on kaolin using an X-ray diffractometer. Chem Bull Kaz Nat Univ 1-2:28-36. (2024) IRSTI 621.362 <https://doi.org/10.15328/cb1371> [Web of Science; №1]

2. Oydinov M. X., Abdurahmonov E.B., Tojiboyeva I M., Rahmatkariyeva F.G. Изотерма и дифференциальная теплота адсорбции молекул воды на цеолите NaA. Universum: химия и биология: научный журнал- №4(118).Част1,2024.-с.49-53.

<http://7universum.com/ru/nature/archive/category/4118> [02.00.00; № 2]

3. Oydinov M. X., Abdurakhmonov E B., Rakhmatkariyeva F G., Abdullayeva M.T. Mahalliy kaolin asosida olingan A tipidagi seolitning IQ spektr tahlili. Kompozitsion materiallar ilmiy-texnikaviy amaliy jurnali. 2023 oktabr 3-son. С 174-177. [02.00.00; № 4]

4. Oydinov M. X., Abduraxmonov E.B., Dimetova F.D. Kaolindan foydalanib nanostrukturali sintetik seolitlar sintezi. O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi yosh olimlar kengashi. Yosh olimlar axborotnomasi №4(2) 2023 ilmiy jurnal. С. 95-99. [ОАК Раёсатининг 2023 йил 30 ноябрдаги 346-сон қарори: 02.00.00 – Кимё фанлари]

5. Oydinov M. X., Oydinov R X. Mahalliy kaolin asosida olingan NaA seolitining fizik-kimyoviy analiz tahlili. Educational Research in Universal Sciences. ISSN: 2181-3515 VOLUME 2 | SPECIAL ISSUE 5 | 2023. С. 206-211. [Scientific Journal Impact Factor; № 24]

6. Oydinov M. X., Abduraxmonov E.B., Dimetova F.D., Sh.J. Domuladjanova. Mahalliy kaolin asosida olingan A tipidagi seolitning fizik-kimyoviy usullarda tahlili Scientific-technical journal (STJ FerPI, ФарПИ ИТЖ, НТЖ ФерПИ, 2023, Т.27. спец.выпуск №9) С. 140-143. [02.00.00; № 17]

**II bo‘lim (II часть; part II)**

7. Oydinov M. X., Abduraxmonov E.B., Rahmatkariyeva F.G. Mahalliy kaolin asosida olingan NaA seoliti sintezi va uning fizik-kimyoviy analiz tahlili. Academy of Educational Research Publishing International scientific journal of Chemistry and Technology journal homepage 2023: research-edu.com/index.php/chemistry. С 17-20.

8. Oydinov M. X., Abduraxmonov E.B., Rahmatkariyeva F.G. Kaolinit namunalaring adsorbsion qobiliyatini oshirish. “Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyo fanlarining dolzarb muammolari” respublika ilmiy-amaliy

konferensiyasi, Termiz. 2022 yil 19-21 may 397-398 6.

9. Oydinov M. X., Abduraxmonov E.B., Raxmatkariyeva F.G. Maxalliy xomashyolar asosida mikrog'ovakli adsorbentlar sintezi. "Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyo fanlarining dolzarb muammolari" respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi, Termiz. 2022 yil 19-21 may 408-409 6.

10. Oydinov M. X., Abduraxmonov E.B., Raxmatkariyeva F.G. Mahalliy xomashyolar asosida A tipidagi sintetik seolitlar sintezi. Fan, ta'lim va ishlab chiqarishni rivojlanishida yosh olimlarning o'rni mavzusidagi Respublika ilmiy va ilmiy-nazariy anjuman materiallari. Toshkent. 2022 yil 30 sentyabr C. 173-174 6.

11. Oydinov M.X., Abdulxayev T.D., Kokhkarov M.X, Abdurakhmonov E.B., Raxmatkariyeva F.G.. Thermodynamics of Carbon (IV)-Oxideadsorption on NaA Zeolite obtained by modification of angren kaolin. E3S Web of Conferences 413, 04007 (2023) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341304007> INTERAGROMASH 2023 C.1-6.

12. Oydinov M. X., Abduraxmonov E.B., A tipidagi adsorbentlar sintezini gidrotermal usul bo'yicha tatqiq qilish. Proceedings of the International Conference on the topic "Innovative approaches to localization" 2023 year 14 october Karshi city. C.34-35

13. Oydinov M. X . Kaolin asosida a tipidagi seolitning gidrotermal sintezi va uning fizik-kimyoviy analiz tahlili. "Fizikaviy va kolloid kimyo fanlarining fundamental va amaliy muammolari hamda ularning innovatsion yechimlari" mavzusida xalqaro ilmiy-amaliy anjuman. Namangan muhandislik-texnologiya instituti. 2024-yil 9-10-fevral. C.276-278

14. Oydinov M. X., Abduraxmonov E.B., Raxmatkariyeva F.G. Angren kaolini asosida olingan NaA seolitiga uglerod (IV)-oksidi adsorbsiyasi va termodinamikasi. "Fizikaviy va kolloid kimyo fanlarining fundamental va amaliy muammolari hamda ularning innovatsion yechimlari" mavzusida xalqaro ilmiy-amaliy anjuman. Namangan muhandislik-texnologiya instituti. 2024-yil 9-10-fevral. C.278-280.

Avtoreferat «O‘zbekiston kimyo jurnali»  
tahririyatida tahrirdan o‘tkazilib, o‘zbek, rus va ingliz  
tillaridagi matnlar o‘zaro muvofiqlashtirildi.

**Bosmaxona litsenziyasi:**



**9338**

Bichimi: 84x60 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. «Times New Roman» garniturasini.  
Raqamli bosma usulda bosildi.  
Shartli bosma tabog‘i: 2,75. Adadi 100 dona. Buyurtma № 30/24.

Guvohnoma № 851684.  
«Tipograff» MCHJ bosmaxonasida chop etilgan.  
Bosmaxona manzili: 100011, Toshkent sh., Beruniy ko‘chasi, 83-uy.