

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
FARG'ONA DAVLAT UNIVERSITETI

**FarDU.
ILMIY
XABARLAR-**

1995 yildan nashr etiladi
Yilda 6 marta chiqadi

3-2022

**НАУЧНЫЙ
ВЕСТНИК.
ФерГУ**

Издаётся с 1995 года
Выходит 6 раз в год

FarDU. ILMIY XABARLAR – НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК.ФЕРГУ

Muassis: Farg'ona davlat universiteti.

«FarDU. ILMIY XABARLAR – НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК. ФерГУ» "Scientific journal of the Fergana State University" jurnali bir yilda olti marta elektron shaklda nashr etiladi.

Jurnal filologiya, kimyo hamda tarix fanlari bo'yicha O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlar ro'yxatiga kiritilgan.

Jurnaldan maqola ko'chirib bosilganda, manba ko'rsatilishi shart.

O'zbekiston Respublikasi Prezidenti Administratsiyasi huzuridagi Axborot va ommaviy kommunikatsiyalar agentligi tomonidan 2020 yil 2 sentabrda 1109 raqami bilan ro'yxatga olingan.

Muqova dizayni va original maket FarDU tahririy-nashriyot bo'limida tayyorlandi.

Tahrir hay'ati

Bosh muharrir
Mas'ul muharrir

SHERMUHAMMADOV B.SH.
ZOKIROV I.I

FARMONOV Sh. (O'zbekiston)
BEZGULOVA O.S. (Rossiya)
RASHIDOVA S. (O'zbekiston)
VALI SAVASH YYELEK (Turkiya)
ZAYNOBIDDINOV S. (O'zbekiston)

JEHAN SHAHZADAH NAYYAR (Yaponiya)
LEEDONG WOOK. (Janubiy Koreya)
A'ZAMOV A. (O'zbekiston)
KLAUS XAYNSGEN (Germaniya)
BAXODIRXONOV K. (O'zbekiston)

G'ULOMOV S.S. (O'zbekiston)
BERDISHEV A.S. (Qozog'iston)
KARIMOV N.F. (O'zbekiston)
CHESTMIR SHTUKA (Slovakiya)
TOJIBOYEV K. (O'zbekiston)

Tahririyat kengashi

QORABOYEV M. (O'zbekiston)
OTAJONOV S. (O'zbekiston)
O'RINOV A.Q. (O'zbekiston)
KARIMOV E. (O'zbekiston)
RASULOV R. (O'zbekiston)
ONARQULOVA K. (O'zbekiston)
YULDASHEV G. (O'zbekiston)
XOMIDOV G'. (O'zbekiston)
DADAYEV S. (O'zbekiston)
ASQAROV I. (O'zbekiston)
IBRAGIMOV A. (O'zbekiston)
ISAG'ALIYEV M. (O'zbekiston)
TURDALIYEV A. (O'zbekiston)
AXMADALIYEV Y. (O'zbekiston)
YULDASHOV A. (O'zbekiston)
XOLIQOV S. (O'zbekiston)
MO'MINOV S. (O'zbekiston)
MAMAJONOV A. (O'zbekiston)

ISKANDAROVA Sh. (O'zbekiston)
SHUKUROV R. (O'zbekiston)
YULDASHEVA D. (O'zbekiston)
JO'RAYEV X. (O'zbekiston)
KASIMOV A. (O'zbekiston)
SABIRDINOV A. (O'zbekiston)
XOSHIMOVA N. (O'zbekiston)
G'OFUROV A. (O'zbekiston)
ADHAMOV M. (O'zbekiston)
XONKELDIYEV Sh. (O'zbekiston)
EGAMBERDIYEVA T. (O'zbekiston)
ISOMIDDINOV M. (O'zbekiston)
USMONOV B. (O'zbekiston)
ASHIROV A. (O'zbekiston)
MAMATOV M. (O'zbekiston)
SIDDIQOV I. (O'zbekiston)
XAKIMOV N. (O'zbekiston)
BARATOV M. (O'zbekiston)

Muharrir: Sheraliyeva J.

Tahririyat manzili:

150100, Farg'ona shahri, Murabbiylar ko'chasi, 19-uy.
Tel.: (0373) 244-44-57. Mobil tel.: (+99891) 670-74-60
Sayt: www.fdu.uz. Jurnal sayti

Bosishga ruxsat etildi:
Qog'oz bichimi: - 60x84 1/8
Bosma tabog'i:
Ofset bosma: Ofset qog'ozi.
Adadi: 10 nusxa
Buyurtma №

FarDU nusxa ko'paytirish bo'limida chop etildi.
Manzil: 150100, Farg'ona sh., Murabbiylar ko'chasi, 19-uy.

Farg'ona,
2022.

| | |
|---|-----|
| E.Bozorov, M.Axmadjonov Tibbiyot elektronikasi fanining samaradorligini oshirishida “hamkorlikda” o‘qitish texnologiyasining o‘rni | 233 |
| N.Abdukarimova, Sh.Shuxratov Texnik mexanika fanini texnologik ta’lim yo’nalishida o‘qitish uslubiyoti | 238 |
| N.Raxmatova, Sh.Shuxratov Texnologiya ta’limida innovatsion yondoshuv asosida o‘quvchilarda texnologik kompetensiyalarni shakllantirish | 242 |
| B.Mamatojyeva, Sh.Shuxratov Yog‘och materiallaridan murakkab bo‘lmagan detallar va buyumlar tayyorlash texnologiyasi | 248 |
| Sh.Ashirov, D.Mirzayev Akademik litseylarda fizika fanini o‘qitishda integrativ darslar mazmunini takomillashtirish | 253 |

KIMYO

| | |
|--|-----|
| D.Abbasova, A.Ibragimov, O.Nazarov Ephedra Equisetina bunge o‘simligidan ajratib olingan efedrin alkaloidi..... | 257 |
| M.Ismoilov Qatronlar va neft kislotalari uchun adsorbentlar | 262 |
| N.Dexkanova, E.Abduraxmonov, F.Raxmatkariyeva, N.Jamoliddinova, Nax seolit vodorod sulfid adsorbsiya termodinamikasi | 267 |
| H.Qurbonov, M.Rustamov, D.Gafurova, M.Mirzoxidova Poliakrilonitril asosida yong‘inga chidamli polimer mato olish | 274 |
| I.Asqarov, M.Akbarova, Z.Smanova Qon bosimining oshishi kasalligida ishlatiladigan sintetik dorilarning inson organizmiga ta’siri | 279 |
| I.Askarov, N.Tulakov, Z.Abduraimov, N.Islamova 1'-karboksiferrotsenil tiokarboksamid sintezi | 283 |
| H.Rahimova, A.Ibragimov <i>Phlomoidea Canescens</i> o‘simligining uchuvchan moddalarini tadqiq etish | 289 |
| N.Qutlimuratov Mahalliy xomashyolar va chiqindilar asosida olingan anionitning kimyoviy barqarorligi va sorbsion xossasi..... | 293 |
| M.Jo‘rayev, S.Xushvaqtoev Polivinilxlorid plastik asosida olingan sorbentning fizik-kimyoviy xossalari | 299 |
| I.Asqarov, G‘.Madrahimov, M.Xojimatov O-ferrotsenil benzoy kislotasini ayrim hosilalarining biologik faolligini o‘rganish..... | 304 |
| S.Mukhammedov, I.Askarov, Kh.Isakov, M.Mamarakhmonov Furfurolidenkarbamidning elektron tuzilishi va kvant-kimyoviy xisobi | 308 |
| O.Tursunmuratov, D.Bekchanov Vermikulit asosida olingan yangi ionitga cu^{2+} ionlarining sorbsiya kinetikasi va izotermasi | 311 |
| M.Ismoilov Karaulbozor neft fraksiyalarini tahlili | 315 |
| M.Axmadaliyev, N.Yakubova Ishqoriy muhitda furfurolning kondensatsiyalanishi | 322 |
| B.Nu‘monov Fosforkislotali-gipsli bo‘tqasini koversiyalash asosida kompleks o‘g‘itlar olish | 328 |
| Sh.Yarmanov, S.Botirov, D.Bekchanov Tabiiy polimerlar asosida biosorbentlar olinishi va qo‘llanilishi..... | 335 |
| G‘.Xayrullayev, Sh.Kadirova, B.Torambetov, S.Botirova, Sh.Mavlonova 3,3'-disulfanidilbis (1 <i>h</i> -1,2,4-triazol-5-amin) sintezi..... | 341 |

GEOGRAFIYA

| | |
|--|-----|
| Y.Axmadaliyev Mahalliy aholining shaharsozlik an’analarida landshaft omilining o‘rni | 346 |
| K.Boymirzayev, H.Naimov Farg‘ona botig‘i yoyilma landshaftlarining geografik o‘rganilishi va tadqiq etilishi | 352 |

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ СЕРОВОДОРОДА НА ЦЕОЛИТЕ NaX

THERMODYNAMICS OF HYDROGEN SULFIDE ADSORPTION IN NaX ZEOLITE

NaX SEOLIT VODOROD SULFID ADSORBSIYA TERMODINAMIKASI

Дехканова Нигора Наманжановна¹, Абдурахмонов Элдор Баратович²,
Рахматкариева Феруза Гайратовна³, Жамолиддинова Нодирабегим Бахтиёржон
кизи⁴,

¹Дехканова Нигора Наманжановна

– преподаватель Ферганского медицинского института общественного здоровья

²Абдурахмонов Элдор Баратович,

– Доктор химических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательского института общей и неорганической химии Академии наук

³Рахматкариева Феруза Гайратовна

– Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского института общей и неорганической химии Академии наук

⁴Жамолиддинова Нодирабегим Бахтиёржон
кизи

– студентка Ферганского медицинского института общественного здоровья

Annotasiya

Tarkibida oltingugurt saqlagan organik va noorganik birikmalar tabiiy gaz, neft va uning mahsulotlariga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Oltingugurtli birikmalar kislotali xossani namoyon qilganligi sababli, ishlab chiqarish jarayonlarida texnologik qismlarning karroziyasiga olib keladi. Respublikamizda avtotransport vositalarida asosan suyultirilgan tabiiy gazdan foydalaniladi. Gaz tarkibidagi oltingugurtli birikmalar gaz balonlarining yemirilishiga olib keladi, natijada chaqnash ro'y berishi mumkin. Sintetik seolitlardan ishlab chiqarish sanoatlarida, shuningdek, gaz bilan ishlaydigan kichik korxonalarda ham foydalanilsa texnologik yemirilishlarni oldi olingan bo'ladi. Sintetik seolitlar yuqori sorbsion xususiyatga ega bo'lganligi sababli turli ishlab chiqarish sanoatlarida shlatiladi. Olib borilgan tadqiqot ishlarida oltingugurtli birikmalar fojazit tipidagi seolitlarning superbo'shliqlarida joylashishi va sorbsion strukturasi tadqiq qilish imkonini beradi. Vodorod sulfidning NaX seolitiga adsorbsiyasi yuqori vakuumli adsorbsion qurilmada olib borildi. Olingan natijalarga asoslanib, adsorbsiya differensial issiqligi, izotermasi, entropiyasi va issiqlik muvozanat vaqti (termokinetika) hisoblandi.

Аннотация

Серосодержащие органические и неорганические соединения являются основным вредным компонентом природного газа и нефти, а также продуктов их переработки. Поскольку соединения серы обладают кислотными свойствами, их содержание приводят к коррозии технологических деталей в производственных процессах. Содержание сероводорода в транспортируемом газе не должно превышать 20 мг/м³. В Узбекистане автотранспортные средства работают в основном на сжиженном природном газе. Соединения серы, в природном газе разъедают газовые баллоны, в результате чего образуется взрыв. Если синтетические цеолиты используются в производственных процессах, а также в небольших газовых производствах, технологическая деградация будет предотвращена. Синтетические цеолиты широко используются в различных промышленных производственных процессах благодаря их высоким сорбционным свойствам. Данное исследование даёт возможность изучение локализации и сорбционной структуры соединений серы в суперполостях цеолитов типа фожазита. Адсорбцию сероводорода на цеолите NaX проводили в высоковакуумной адсорбционной установке. На основании полученных результатов рассчитали дифференциальную теплоту адсорбции, изотерму, энтропию и время теплового равновесия (термокинетику).

Abstract

Sulfur-containing organic and inorganic compounds are the main harmful component of natural gas and oil, as well as products of their processing. Since sulfur compounds have acidic properties, their content leads to corrosion of technological parts in production processes. The content of hydrogen sulfide in the transported gas should not exceed 20 mg/m³. In Uzbekistan, motor vehicles run mainly on liquefied natural gas. Sulfur compounds in natural gas corrode gas cylinders, resulting in an explosion. If synthetic zeolites are used in manufacturing processes, as well as in small gas production, process degradation will be prevented. Synthetic zeolites are widely used in various industrial production processes due to their high sorption properties. This study makes it possible to study the localization and sorption structure of sulfur compounds in supercavities of zeolites of the faujasite type. The adsorption of hydrogen sulfide on NaX zeolite was carried out in a high vacuum adsorption unit. Based on the results obtained, the differential heat of adsorption, isotherm, entropy, and thermal equilibrium time (thermokinetics) were calculated.

Kalit soʻzlar. NaX seoliti, vodorod sulfid, vakuum, mikrokalori metr, differensial issiqlik, izoterma, entropiya, termokinetika.

Ключевые слова. Цеолит типа NaX, сероводород, вакуум, микрокалориметр, дифференциальные теплоты, изотерма, энтропия, термодинамика.

Key words. NaX type zeolite, hydrogen sulfide, vacuum, microcalorimeter, differential heats, isotherm, entropy, thermokinetics.

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты типа X,Y имеют кубическую гранецентрированную решетку типа алмаза [1,2]. Элементарная кубическая ячейка имеет ребро 24,91 Å [2]. Каждый кубооктаэдр соединен четырьмя шестичленными кислородными мостиками. Элементарная ячейка цеолитов со структурой X содержит восемь кубооктаэдров и 16 соответствующих им шестичленных кислородных мостиков. Следовательно, элементарная ячейка содержит $24 \times 8 = 192$ иона (Al+Si) и $36 \times 8 = 288$ ионов кислорода, а также в шестичленных мостиках $6 \times 16 = 96$ ионов кислорода. Количество катионов, необходимое для компенсации отрицательного заряда тетраэдров AlO_4 в цеолите X, зависит от отношения к Al, которое может меняться от 1,1 до 1,5. Каждая большая полость сообщается с четырьмя соседними большими полостями через двенадцатичленные кислородные окна, диаметр которых 9-10 Å. Дубинин с сотр. [3] на основании рентгеноструктурных данных вычислили объемы больших полостей цеолитов NaX с различным отношением SiO_2/Al_2O_3 . По мере увеличения этого отношения объемы полостей уменьшаются (в виду того, что длины связей Si-O меньше Al-O), но при этом увеличивается число элементарных ячеек в единице массы дегидратированных кристаллов, поэтому суммарный объем больших полостей для единицы массы цеолитов практически не зависит от состава. Согласно [4], объем большой полости цеолита NaX может изменяться в пределах 900-950 Å³. Число больших полостей на 1 г цеолита NaX $3,62 \cdot 10^{20}$ [5].

Структура цеолитов X состоит из суперполостей, имеющих почти сферическую симметрию, с диаметром ~0.125 нм и размером окна ~0.74 нм. Каждая полость связана с четырьмя другими полостями, расположенными тетраэдрически. Структура также содержит содалитовые полости, соединенные друг с другом сдвоенными шестичленными кольцами. Одновалентные внеклеточные катионы преимущественно занимают различные кристаллографические позиции I, I', II и III'.

В случае сероводорода замещение Na^+ на Ca^{2+} приводит к резкому уменьшению сдвига полосы поглощения валентных колебаний SH по сравнению со спектром газовой фазы [6]. Отсутствие зависимости частоты колебаний SH [56] и теплоты адсорбции [7] от заполнения вплоть до 6 - 7 молек. / эл.яч. для цеолита CaNaA указывает на то, что в этом случае, в отличие от H_2O , не должно быть заметных различий в энергиях взаимодействия H_2S с катионами Na^+ и Ca^{2+} .

С практической точки зрения вода играет ключевую роль во многих практических процессах, таких, как ионный обмен и разделение. Не нашел полного объяснения факт влияния преадсорбированной воды на разделение углеводородов. В настоящее время возможность понять и объяснить эффект влияния воды на адсорбцию углеводородов является ключевой проблемой [8]. С теоретической точки зрения вода в цеолитах представляет собой модельную систему для широкого ряда экспериментальных и теоретических исследований для понимания эффекта влияния на структуру [9], динамику [10,11] и термодинамику [12,13] молекулярных флюидов. Недавно изменение локализации катионов в цеолите было предсказано моделированием методом молекулярной динамики [14,15]. Авторы [16], используя метод Монте-Карло, определили распределение катионов под влиянием адсорбированной молекулы воды. До последнего времени большинство теоретических исследований используют фиксированную позицию катионов [17,18].

Процессы адсорбции можно изучать различными способами. Но исследования проводимые на основе расчета количества адсорбированных молекул калориметрическим методом на высоковакуумной адсорбционной установке проводятся редко. С помощью этого метода была проведена исследовательская работа с синтетическими цеолитами, глинистыми минералами и с другими веществами имеющие сорбционные свойства [19-23].

МЕТОДЫ И ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Состав исследованного цеолита: $H_6Na_{80}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}$. Для осушки и очистки сероводорода его пропускали через колонку с цеолитом. Дифференциальные мольные

КИМУО

адсорбционно-калориметрические исследования адсорбции сероводорода в молекулярном сите NaX были проведены на приборе, описанном в [24,25]. Растворенные газы удалялись замораживанием адсорбтива с последующей откачкой. Использование метода компенсации тепловых потоков эффектом Пельтье позволило на порядок увеличить точность измерения теплот адсорбции. Калориметр позволяет измерять теплоту, выделяющуюся в течение неограниченного времени. Адсорбционные измерения проводились на универсальной высоковакуумной объемной установке, позволившей проводить адсорбционные измерения и дозировку адсорбата с большой точностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Учитывая, что размер молекулы сероводорода 3,8 Å, а размер суперполости цеолита типа X составляет до 13 Å, поэтому молекулы адсорбата (H₂S) адсорбируются в суперполостях. При начальном насыщении пор молекулы сероводорода адсорбируются на протонах, находящихся в матрице цеолита, при этом индекс изотермы адсорбции ln равен -10,71. Рост графика изотермы адсорбции до ln = -9 сопровождается небольшим изменением. До этого значения скорость адсорбции составляет 0,4 ммоль/г. Протоны обычно располагаются в полостях SI и SIII. Из-за малого размера этих пустот молекулы сероводорода не могут попасть во внутрь напрямую. Поэтому наблюдается миграция протонов из малого пространства в большое. Сероводород с протонами образует молекулярные монокомплексы за счёт слабых связей. Значения изотермы низкие, так как молекулы сероводорода, взаимодействующие с протонами, прочно прикреплены к полостям цеолита.

Рост на графике изотермы увеличивалось медленно, пока скорость адсорбции не достигло 2 ммоль/г. Это объясняется локализацией молекул сероводорода. Затем наблюдалось рост изотермического графика адсорбции в вертикальном положении. Давление насыщения сероводорода равно- 17936 мм.ст.ст. Изотермическую адсорбцию сероводорода на цеолите NaX исследовали при давлении до 1 атм, тоесть до 760 мм.см.рт.ст.

Увеличение вертикального положения графика изотермы наблюдалось в интервале от 2 ммоль/г до 5 ммоль/г. Это свидетельствует о насыщении молекул сероводорода, и выяснилось, что 4—5 молекул сероводорода оказались в сильно возбуждённом состоянии. Наблюдается хорошая корреляция между теплотами адсорбции и изотермой. Изотерма (рисунок 1) также, как и теплоты адсорбции, имеют три сегмента. При адсорбции на катионах Na⁺в позиции SIII' она резко поднимается, затем наклоняется к оси адсорбции и растет до 0,5 ммоль/г (SI'). После перегиба изотерма с небольшим уклоном к оси адсорбции линейно растет до насыщения (SII).

Изотерма адсорбции сероводорода молекулярном сите NaX удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [26, 27]

$$a = 2.42\exp[-(A/20.06)^5] + 2.38\exp[-(A/11.96)^5] + 1.98\exp[-(A/8.14)^3],$$

где: a – адсорбция в микропорах в ммоль/г, A=RTln(P⁰/P) – адсорбционная энергия в кДж/моль.

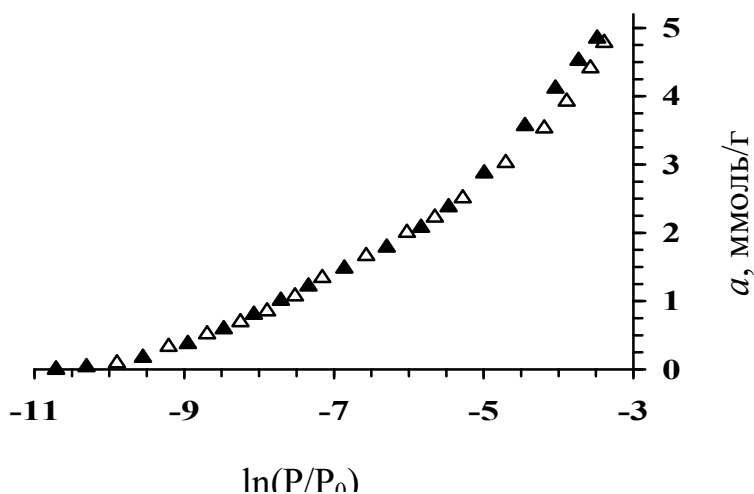
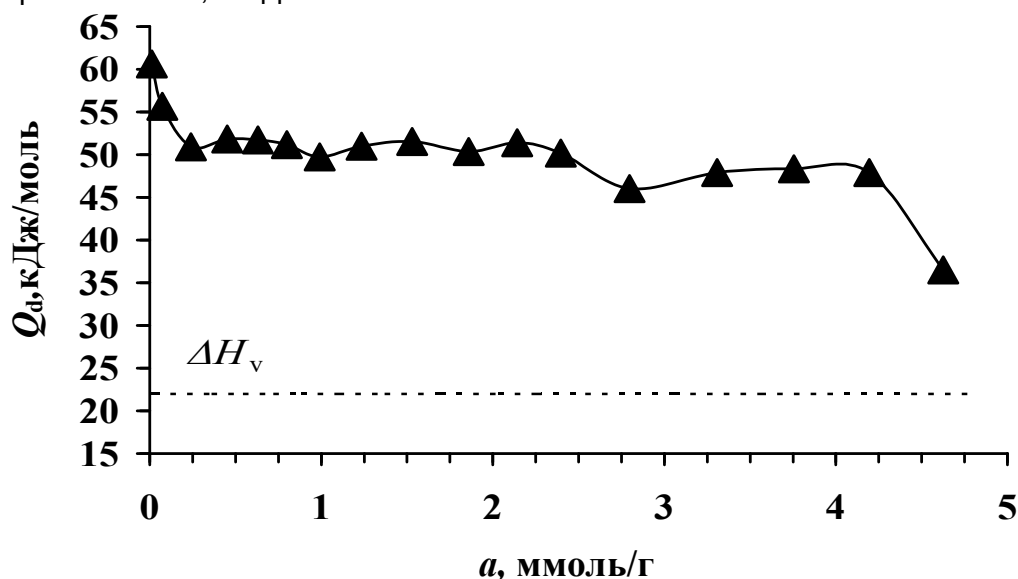


Рис-1. Изотерма адсорбции H₂S в цеолите NaX при температуре 303 К, Δ- экспериментальное значение; ▲- Значение точек, рассчитанные на основе уравнений теории объёмного заполнения микропор (ТОЗМ) тенгламаси оркали

На рис. 2 представлен график изменения дифференциальной теплоты (Q_d , кДж/моль) в зависимости от количества адсорбированных молекул сероводорода (a , моль/г) на цеолите NaX. Теплота конденсации адсорбции сероводорода (v) обозначена штриховыми линиями. При начальном насыщении скорость адсорбции составляет 0,01 ммоль/г, а дифференциальные теплоты – 60,01 кДж/моль. При этом протоны в полостях SI и SIII мигрируют в суперполость. Из-за миграции протонов теплота адсорбции повышается. При адсорбции 0,23 ммоль/г молекул сероводорода теплота адсорбции равна 50,91 кДж/моль. Относительно постоянные дифференциальные теплоты адсорбции молекул сероводорода колеблются от 0,24 ммоль/г до 2,4 ммоль/г, что в $\sim 2,35$ раза превышает величину тепловой конденсации адсорбата. График дифференциальных теплот адсорбции молекул сероводорода имеют форму волны, что свидетельствует о том, что каждое изменение происходит на определенных центрах сорбции. В интервале от 0,24 ммоль/г до 0,99 ммоль/г адсорбируется 0,75 ммоль/г сероводорода. Когда адсорбция достигает 0,99 ммоль/г, то значение равняется 49,73 кДж/моль.



2-рисунок. Дифференциальные теплоты адсорбции молекул сероводорода в цеолите NaX при температуре 303 К. Горизонтальные пунктирные линии – конденсация теплоты адсорбции сероводорода при температуре 303 К.

Дифференциальная теплота незначительно повышается с 49,73 кДж/моль до 50,37 кДж/моль, где адсорбируется 0,87 ммоль/г сероводород. Сероводород адсорбируется на части цеолита NaX вблизи 12-кольцевых входных окон, то есть на катионах металлов в полости SIII. Это означает, что молекулы сорбируются в α -пространство, поскольку данный центр близок к суперполости по отношению к полости SIII.

На следующей стадии адсорбция протекает в промежутке от 1,86 ммоль/г до 2,80 ммоль/г, при этом теплота адсорбции снижается с 50,37 кДж/моль до 46,02 кДж/моль. Во время адсорбции сероводорода на цеолит в интервале от 2,80 ммоль/г до 4,63 ммоль/г наблюдается изменение теплоты адсорбции до 48,35 кДж/моль. При адсорбции следующей молекулы сероводорода уменьшение теплоты адсорбции ускоряется. В конце процесса теплота адсорбции составляет 36,50 кДж/моль. Эта термостабильность сохраняется до 4,63 ммоль/г. У последующих молекул сероводорода наблюдается резкое снижение теплоты сорбции, то есть стремление в сторону термической конденсации. Температура конденсации сероводорода равна 22 кДж/моль.

Средняя дифференциальная теплота при адсорбции 3,76 ммоль/г молекул сероводорода составляет 49,63 кДж/моль. При таком тепловом значении молекулы сероводорода взаимодействуют с ионами металлов и образуют комплексы $(H_2S)_n/Na^+$. Первоначально мономер с протонами образует комплексы H_2S/H^+ . Во время адсорбции в

KIMYO

пределах от 0,24 ммоль/г до 4,0 ммоль/г катион Na^+ с молекулами сероводорода образует поликомплексы.

Расположение четырех комплексов $\text{H}_2\text{S}/\text{Na}^+$ имеет форму тетраэдра, при этом такие кластеры заполняют практически все пустоты суперполости. На заключительном этапе теплота несколько возрастает и резко падает при температуре 303 К в зависимости от теплоты конденсации сероводорода. Моделирование системы сероводород/цеолит показывает, что четвертая молекула сероводорода расположена в 12-кольцевом кислородном окне и отделяет суперполости друг от друга (положение W). Эта позиция для цеолитов X и Y с катионами Na^+ неоднократно обсуждалось [28, 29].

Цеолит NaX в одной суперпоре адсорбирует всего 4,63 ммоль/г молекулы сероводорода.

На рис. 3 показана дифференциальная энтропия адсорбции сероводорода на цеолите NaX. Формула уравнения Гиббса-Гельмгольца использовалась для расчета дифференциальной энтропии с использованием дифференциальных теплот и изотермических величин адсорбции сероводорода на цеолите NaX.

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_d - \lambda) + A}{T}$$

λ -тепловая конденсация, ΔH и ΔG -энтальпия и изменение свободной энергии, T – температура, Q_d - средняя дифференциальная теплота.

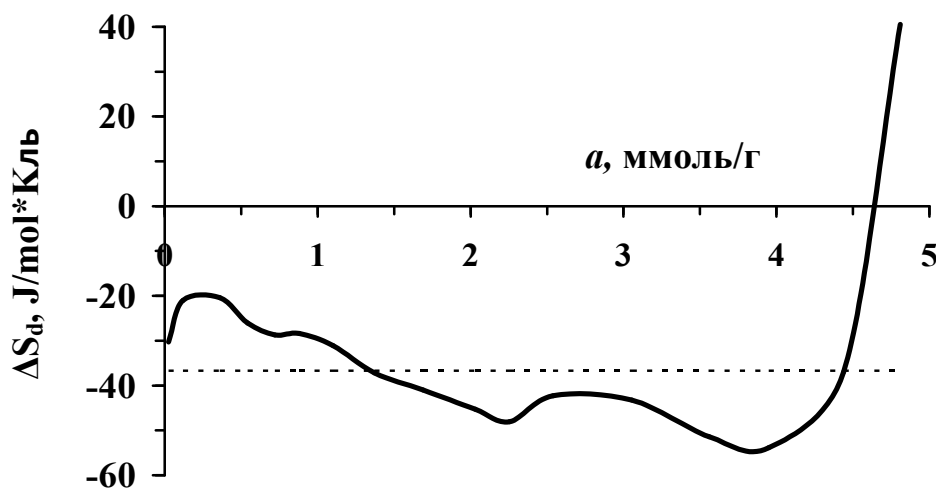


Рисунок 3. Дифференциальная энтропия адсорбции сероводорода на цеолит NaX при температуре 303 К. Энтропия сероводорода взята 0. Горизонтальные пунктирные линии – обозначают среднюю внутреннюю молярную энтропию.

На основании полученных результатов исследований удалось рассчитать дифференциальную энтропию на основе адсорбционной энергии. Минимальные и максимальные значения энтропии показывают состояние адсорбированных молекул сероводорода в суперполостях цеолита. Это положение адсорбата в порах адсорбента указывает, находится ли он в возбужденном или неподвижном состоянии.

В начале процесса значение энтропии равно -30,27 Дж/моль*К. А при 0,36 ммоль/г составляет -20,42 Дж/моль*К и адсорбция равна $a = 0,03 \text{ H}_2\text{S}/\text{H}^+$. Затем наблюдается незначительное максимальное увеличение в энтропии адсорбции до -20,42 Дж/моль*К. Последующая адсорбция молекул адсорбата приводит к постепенному уменьшению значений энтропии в пределах 3,95 ммоль/г на графике дифференциальной энтропии. Максимальное снижение составляет -53,87 Дж/моль*К. При этом молекулы сероводорода находятся в сильно локализованном состоянии. Молекулы сероводорода адсорбируются в полости SII в диапазоне адсорбции от 0,36 ммоль/г до 4,05 ммоль/г в суперполостях цеолита. Различие в том, что размеры пустых пор в этой части относительно больше чем в

других полостях. Так как катионы не полностью насыщены молекулами сероводорода, значения адсорбционной энтропии высокие и при этом молекулы адсорбата находятся в инертном состоянии. Средняя интегральная энтропия составляет $-36,66$ Дж/моль*К. Количество адсорбции молекул сероводорода после значения $4,5$ ммоль/г постепенно переходят в адсорбированное состояние.

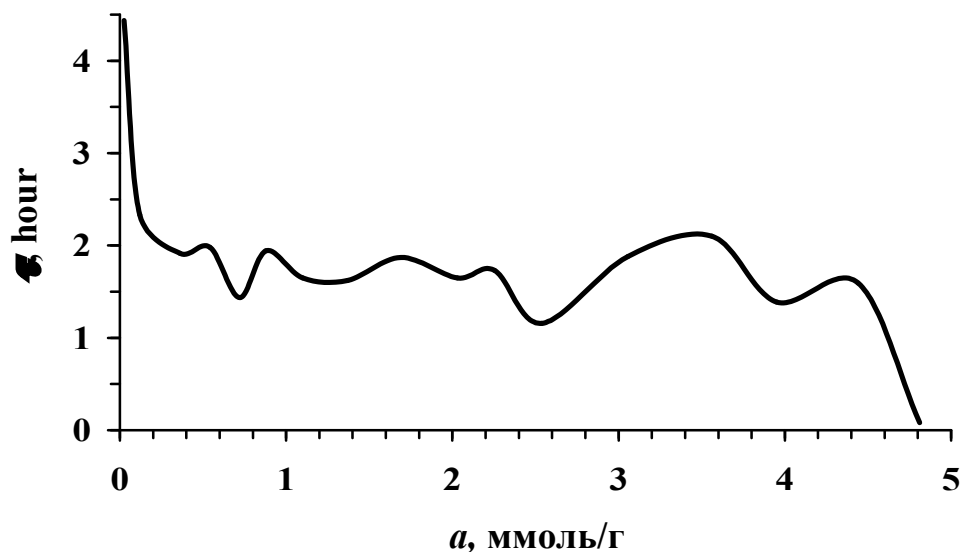


Рисунок 4.—Указанное время теплового равновесия адсорбции сероводорода на цеолите NaX при температуре 303K

На рис. 4 показано время теплового равновесия (термокинетика) адсорбции сероводорода на цеолите NaX. В ходе эксперимента адсорбцию проводили на микрокалориметре при двух различных напряжениях для точного определения процесса адсорбции. Изначально в устройство поместили молекулы сероводорода в качестве запаса. Постепенно мы направили молекулы сероводорода на цеолит. Адсорбцию большой порции молекул сероводорода проводили при напряжении 1171 ммВ. А адсорбцию небольшого количества молекул сероводорода проводили при свободном напряжении. Исследования, проводимые при свободном напряжении дают дополнительную энергию. А это показывает эффект Рахматкариева. В этом цеолите линии времени теплового равновесия сначала резко падают сверху вниз, а после $0,3$ ммоль/г становятся волнистыми. Время равновесия адсорбции сероводорода на цеолите NaX первоначально составляет $4,79$ часа. Для установления равновесия требуется больше времени из-за малого количества молекул сероводорода и большого количества пустот. При начальных насыщениях требуется некоторое время для стабильности равновесия адсорбции сероводорода из-за большого количества несорбированных пустот и количества не затронутых адсорбатом катионов в микропорах в суперполостях цеолита NaX. Когда количество адсорбции достигает $0,12$ ммоль/г, время теплового равновесия адсорбции составляет $2,33$ часа. Последующие молекулы сероводорода при адсорбции образуют небольшие минимальные и максимальные значения, и для достижения равновесия тепла требуется $1,2$ часа. Время равновесия недолго сохраняется, так как сероводород взаимодействует с катионами в полостях цеолита. По окончании процесса время равновесия сокращается до 10 минут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изотерма сероводорода на синтетических цеолитах NaX протекает в трёх стадиях. На первой и второй стадиях процесс протекает с сильной адсорбцией молекулы сероводорода, а на третьей стадии в основном между адсорбентом и адсорбатом. На катионах в полости SII адсорбируется $4,0$ ммоль/г, а на катионах в полости SIII адсорбируется $0,63$ ммоль/г H_2S . В конце процесса адсорбированные молекулы адсорбируются более плотно и происходит перераспределение $0,63$ ммоль/г молекул сероводорода. Перераспределение молекул сероводорода начинается в основном после

адсорбции 4,53 ммоль/г. 4,5 ммоль/г сероводород сильно локализуется в суперполостях цеолита. Средняя интегральная дифференциальная энтропия составляет -36,66 Дж/моль*К, при этом молекулы сероводорода прочно адсорбируются на матрице цеолита не возбужденном состоянии. В начальных стадиях насыщения адсорбции молекул сероводорода, адсорбированных на цеолите, занимает несколько больше времени для установления времени теплового равновесия, то есть. 4,79 часа. По мере насыщения молекулами сероводорода термокинетика адсорбции снижается на несколько десятков минут.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barrer R.M., Buntitude F.W., Sutherland J.W. Structure of faugasite and properties of its inclusion complexes with hydrocarbons // *Trans. Farad. Soc.*, -1957. - v. 53. - p. 1111-1123.
2. Broussard L., Schoemaker D.P. The Structures of Synthetic Molecular Sieves // *J. Amer. Chem. Soc.*, -1960. - v.82. - p.1041.
3. Дубинин М.М., Жданов С.П., Жуковская Е.Г., Мурдмаа К.О., Полостянов Е.Ф., Сакавов И.Е., Шишаков Н.А. Состав адсорбционные свойства и предельные адсорбционные объемы синтетических цеолитов типа X // *Изв. АН СССР, серия хим.*, -1964. - С.1573.
4. Дубинин М.М. Усовершенствование метода вычисления на основе рентгеноструктурных данных объемов больших полостей дегидратированных кристаллов синтетических цеолитов типа X // *Изв. АН СССР, серия хим.*, -1964. - С. 209.
5. Дубинин М.М., Жуковская Е.Г., Мурдмаа К.О. Предельные адсорбционные объемы дегидратированных кристаллов синтетических цеолитов типа X // *Изв. АН СССР, серия хим.*, -1962. - С.760.
6. Furster H., Schuldt M. Infrared Spectroscopic Study of the Adsorption of Hydrogen Sulfide on Zeolites NaA and NaCaA // *J. Coll. Interf. Sci.*, -1975, -v.52, -p. 380-385.
7. Luts W., Bollow M., Grossmann A., Schirmer W. Zur Binzelgas- und Comischadsorption von Schwefelwasserstoff und n-Butan an NaCaA-Zeolith. I. Binzelgasadsorptionsgleichgewichte von Schwefelwasserstoff und n-Butan an NaCaA Zeolith // *Chem. Techn.* -1974, -B.26., -H.4, -S.222-225.
8. F. Meunier. in: K. Kaneko, H. Kanoh, Y. Hanzawa (Eds). *Proc. 7th Conf. on Fundamentals of Adsorption*, IK International, Ltd., Japan.
9. T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, // *J. Am. Chem. Soc.* -2004. -v. 126, -p. 1560.
10. S. Devautour, A. Abdoulaye, J.-C. Giuntini, F. Henn, // *J. Phys. Chem.* -2001. -v. B 105. -p. 9297.
11. P. Demontis, G.B. Suffritti // *Chem. Rev.* 97 (1997) 2845.
12. B. Boddenberg, G.U. Rakhmatkariev, S. Hufnagel, Z. Salimov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. -v. 4.- 4172.
13. J.C. Moise, J.P. Bellat, A. Methivier, *Microporous Mesoporous Mater* // -2001. -v. 43. -p.91.
14. C. Mellot-Draznieks, J. Rodriguez-Carvajal, D.E. Cox, A.K. Cheetham // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2003. -v.5. p. 1882.
15. G. Maurin, R.G. Bell, S. Devautour, F. Henn, J.-C. Giuntini // *J. Phys. Chem. B* -2004 -v.108. -p. 3739.
16. C. Beauvais, X. Guerrault, F.-X. Coudert, A. Boutin, A.H. Fuchs // *J. Phys. Chem. B* 2004. -v.108. -p.399.
17. A.H. Fuchs, A.K. Cheetham // *J. Phys. Chem.* -B 2001-v.105. p.7375.
18. B. Smit, R. Krishna // *Chem. Eng. Sci.* -2003, v.58. p.557
19. F.G. Rakhmatkariyeva, E.B. Abdurakhmonov, Y.Y. Yakubov *Volumetric Analysis of Benzene Vapor Adsorption on LiLSX Zeolite in a High Vacuum Adsorption Device* // *International Journal of Advanced Science and Technology* Vol. 29, No. 8, (2020), pp. 3442-3448
20. E. B. Abdurakhmonov, F.G. Rakhmatkariyeva, O.K. Ergashev, G.M. Ochilov. *Energetic Characteristics Of The Process Of Adsorption Of Benzene In Zeolites NaX And NaY* // *International Journal of Future Generation Communication and Networking* Vol. 13, No. 4, (2020), pp. 246-252
21. Abdurakhmonov E., Rakhmatkariyeva F. G., Xudoyberganov M.S., Ergashev O.K. *Isotherms, Differential Heats of Benzene Adsorption in Zeolites LiLSX and NaLSX* // *Annals of R.S.C.B.*, ISSN:1583-6258, Vol. 25, Issue 4, 2021, Pages. 466 – 478
22. Mamajonova M.A., Salihanova D.S., Ergashyev O.K., Abdurakhmonov E.B., *Benzene Adsorption Energy in Activated Azkamar Bentonite Samples* *Annals of R.S.C.B.*, ISSN:1583-6258, Vol. 25, Issue 4, 2021, Pages. 11876 – 11884
23. Khudayberganova N., Rizaev A., Abduraxmonov E.B. *Adsorption properties of benzene vapors on activated carbon from coke and asphalt* // *E3S Web of Conferences* 264, 01022 (2021) *CONMECHYDRO – 2021* <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126401022>
24. U. Rakhmatkariev. *Mechanism of Adsorption of Water Vapor by Muscovite: A Model Based on Adsorption Calorimetry* // *Clays and Clay Minerals.* -2006. -Vol. 54. -P. 423-430.
25. B.F. Mentzen, G.U. Rakhmatkariev. *Host/Guest interactions in zeolitic nanostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations* // *Узб. хим. журнал.* -2007. -№6. -С. 10-31.
26. Рахматкариев Г.У., Исириян А.А. *Полное описание изотерм адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор* // *Изв. АН СССР. Сер.хим.* -1988. -№11. -С. 2644.
27. Dubinin M.M. *Progress in Surface Membrane Science.* -New York, 1975. -Vol. 9. -P. 1-70.
28. C.L. Angell, M.V. Howell // *J Colloid Inter. Sci.* 1968. V. 28. P. 279.
29. B. Coughlan, W.M. Carroll, P. O'Malley, J. Nunan // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1981. V. 177. P. 3037.