NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI
ILMIY AXBOROTNOMASI, [2026-10]
ISSN:2181-1458
ISSN:2181-0427

02.00.00-KIMYO FANLARI
journal.namdu.uz
CHEMICAL SCIENCES

УДК 66.094.187

PROPAN DEGIDROGENATSIYASI UCHUN BUG‘GA CHIDAMLI KOBALT/SILIKALIT-1 KATALIZATORINI ISHLAB CHIQISH

Muxamadqulov Shohboz Jonibek Ugli
Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti katta ilmiy xodimi
G-mail:
E-mail: muhammadqulovshahboz@gmail.com
Ashurov Rustam Xatamovich
e-mail: r.ashurov@iplt.uz
Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti katta ilmiy xodimi, PhD

Annotatsiya: *Propan degidrogenatsiyasi (PDH) propilen ishlab chiqarishning istiqbolli usullaridan biri bo‘lib, katalizatorning yuqori faolligi va barqarorligini ta’minlash muhim ahamiyatga ega. Ushbu tadqiqotda propan degidrogenatsiyasi uchun Co/Silicalite-1 katalizatorining katalitik xususiyatlari va bug‘ ta’siriga chidamliligi o‘rganildi hamda uning samaradorligi an’anaviy tayanch materiallar asosidagi katalizatorlar bilan taqqoslandi. Olingan natijalar Co/Silicalite-1 katalizatorining yuqori propilen selektivligi va bug‘ mavjud sharoitlarda yaxshi barqarorlikni namoyon etishini ko‘rsatdi. DRIFTS tahlili Silicalite-1 va suv o‘rtasidagi o‘zaro ta’sirning nisbatan kuchsiz va qaytariluvchan ekanligini ko‘rsatdi. Ushbu xususiyatlar katalizatorning bug‘ ta’sirida deaktivatsiyaga chidamliligini ta’minlashda muhim rol o‘ynashi mumkin. Umuman olganda, Silicalite-1 Co asosidagi PDH katalizatorlari uchun samarali va gidrotermal jihatdan barqaror tayanch materiali sifatida istiqbolli ekanligi aniqlandi.*

Kalit so‘zlar: *Propan degidrogenatsiyasi; Co/Silicalite-1; Propilen; Bug‘ga chidamlilik; Gidrotermal barqarorlik; DRIFTS; Suv–tayanch o‘zaro ta’siri; Kobalt katalizatori.*

РАЗРАБОТКА УСТОЙЧИВОГО К ПАРУ КОБАЛЬТ/СИЛИКАЛИТ-1 КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ПРОПАНА

Аннотация: *Аннотация Пропановая дегидрогенизация (PDH) является одним из перспективных способов производства пропилена, при этом обеспечение высокой активности и стабильности катализатора имеет важное значение. В данной работе исследованы каталитические свойства катализатора Co/Silicalite-1 и его устойчивость к воздействию пара при пропановой дегидрогенизации, а также проведено сравнение его эффективности с катализаторами на основе традиционных носителей. Полученные результаты показали, что катализатор Co/Silicalite-1 обладает высокой селективностью по пропилену и хорошей стабильностью в условиях присутствия пара. Анализ методом DRIFTS показал, что взаимодействие между Silicalite-1 и водой является относительно слабым и обратимым. Данные свойства могут играть важную роль в повышении устойчивости катализатора к дезактивации под воздействием пара. В целом, Silicalite-1 является перспективным эффективным и гидротермально стабильным носителем для Co-содержащих катализаторов PDH.*

Ключевые слова: *пропановая дегидрогенизация; Co/Silicalite-1; пропилен; устойчивость к воздействию пара; гидротермальная стабильность; DRIFTS; взаимодействие воды с носителем; кобальтовый катализатор.*

DEVELOPMENT OF A STEAM-RESISTANT COBALT/SILICALITE-1 CATALYST FOR PROPANE DEHYDROGENATION

Abstract: *Abstract Propane dehydrogenation (PDH) is a promising route for propylene production, while achieving high catalyst activity and stability is of great importance. In this study, the catalytic properties and steam resistance of a Co/Silicalite-1 catalyst for propane dehydrogenation were investigated, and its performance was compared with that of catalysts based on conventional supports. The results demonstrated that the Co/Silicalite-1 catalyst exhibited high propylene selectivity and good stability under steam-containing conditions. DRIFTS analysis revealed that the interaction between Silicalite-1 and water was relatively weak and reversible. These characteristics may play an important role in enhancing the resistance of the catalyst to steam-induced deactivation. Overall, Silicalite-1 was found to be a promising, effective, and hydrothermally stable support for Co-based PDH catalysts.*

Keywords: *Propane dehydrogenation; Co/Silicalite-1; Propylene; Steam resistance; Hydrothermal stability; DRIFTS; Water–support interaction; Cobalt catalyst.*

Kirish

Propilenga bo‘lgan global talab sezilarli darajada oshib bormoqda, chunki u plastmassalar va kundalik hayotda keng qo‘llaniladigan ko‘plab boshqa mahsulotlarni ishlab chiqarishda muhim xomashyo hisoblanadi. Shu bilan birga, slanets gazini qazib olish texnologiyalarining rivojlanishi propanning mavjudligini sezilarli darajada oshirib, propan degidrogenatsiyasini (PDH) propilen ishlab chiqarishning tobora istiqbolli usuliga aylantirdi. Propilen ishlab chiqarishning an’anaviy texnologiyalaridan biri bo‘lgan katalitik kreking (FCC) yuqori energiya sarfi va propilenga nisbatan past selektivlik bilan tavsiflanadi. Shu sababli, Catofin® va Oleflex™ kabi maxsus propilen ishlab chiqarishga mo‘ljallangan texnologiyalar sanoat miqyosidagi asosiy PDH jarayonlariga aylangan. So‘nggi yillarda tezkor fluidizatsiyalangan qatlamli (FFB) reaktorlar an’anaviy PDH texnologiyalariga nisbatan katalizatorni uzluksiz regeneratsiya qilish, issiqlik almashinuvini yaxshilash va qulay reaksiya sharoitlarini ta’minlash imkoniyati tufayli istiqbolli alternativ texnologiya sifatida e’tibor qozonmoqda. Riser tipidagi ushbu reaktor tezkor fluidizatsiya rejimida ishlaydi va katalizatorning uzluksiz regeneratsiyasini ta’minlash bilan birga, regeneratsiyalangan issiq katalizatorning aylanishi orqali reaksiya uchun zarur issiqlikni bevosita yetkazib beradi. Bunday konfiguratsiya tashqi isitishga, regeneratsiya uchun yoqilg‘iga va havoga bo‘lgan ehtiyojni kamaytirib, kapital va ekspluatatsion xarajatlarni pasaytirish imkonini beradi. Bundan tashqari, qisqa kontakt vaqti xomashyo tarkibidagi aralashmalarning salbiy ta’sirini kamaytiradi hamda an’anaviy Oleflex™ va Catofin® texnologiyalariga nisbatan NOx va CO_2 emissiyalarining kamayishiga yordam beradi. Fluidizatsiyalangan qatlamli reaktorlarning ko‘plab afzalliklariga qaramay, hal qilinishi lozim bo‘lgan bir qator muammolar mavjud. Sanoat miqyosidagi tezkor fluidizatsiyalangan qatlamli reaktorlarda bug‘ reaksiya mahsulotlarini katalizatordan ajratish uchun stripperda, shuningdek, kislorodning riserga kirib kelishining oldini olish maqsadida regeneratordan riserga olib boruvchi katalizator uzatish liniyasida qo‘llaniladi. Biroq, bunday ish sharoitlarida bug‘ning mavjudligi vaqt o‘tishi bilan katalizator faolligining pasayishiga olib kelishi mumkin. Shuning uchun propan degidrogenatsiyasining og‘ir ish sharoitlarida yuqori faollik, uzoq muddatli barqarorlik va bug‘ ta’siriga chidamlilikni bir vaqtning o‘zida ta’minlay oladigan katalizatorni ishlab chiqish muhim ilmiy va amaliy vazifa bo‘lib qolmoqda. Ushbu muammoni hal qilish maqsadida biz an’anaviy Al_2O_3 asosidagi katalizatorlarga muqobil sifatida yangi katalitik tizimni ishlab chiqdik va uning real ish sharoitlariga yaqin muhitda katalitik samaradorligi hamda chidamliligini oshirishni maqsad qildik.[1], [2], [3]

Silicalite-1 sintezi

O‘rtacha zarracha o‘lchami taxminan 1 μm bo‘lgan Silicalite-1 gidrotermal usul yordamida TEOS:TPAOH$_2$O molyar nisbati 1,0:0,15:30 bo‘lgan prekursor gelidan sintez qilindi. Dastlab, TPAOH eritmasi (7,48 g, suvdagi 40 massa %) deionizatsiyalangan suvga (51,66 g) qo‘shilib, 30 daqiqa davomida aralashtirildi. Shundan so‘ng, TEOS (20,86 g) qo‘shildi va hosil bo‘lgan aralashma to‘liq gidrolizlanish hamda bir jinsli holatga kelishini ta’minlash uchun yana 2 soat davomida aralashtirildi. Tayyorlangan prekursor gel teflon qoplamali zanglamaydigan po‘latdan tayyorlangan avtoklavga o‘tkazildi va gidrotermal sharoitda 170 °C haroratda 24 soat davomida kristallantirildi. Kristallanish jarayonidan so‘ng qattiq mahsulot filtrlash orqali ajratib olindi, deionizatsiyalangan suv bilan yaxshilab yuvildi va 150 °C haroratda bir kecha davomida quritildi. Yakuniy bosqichda quritilgan namuna organik shablonni olib tashlash va kristall Silicalite-1 hosil qilish uchun havoda 550 °C haroratda 6 soat davomida kalsinatsiya qilindi.

Co/Silicalite-1 katalizatorlarini tayyorlash

Co/Silicalite-1 katalizatorlari an’anaviy namlik bo‘yicha singdirish (incipient wetness impregnation) usuli yordamida tayyorlandi. Kobalt prekursor sifatida $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ ning suvli eritmasidan foydalanildi va u sintez qilingan Silicalite-1 tayanch materialiga singdirildi. Singdirilgan namunalar avval havoda 100 °C haroratda bir kecha davomida quritildi, so‘ngra yakuniy Co/Silicalite-1 katalizatorlarini olish uchun havoda 550 °C haroratda 6 soat davomida kalsinatsiya qilindi. Taqqoslash maqsadida Co/Al_2O_3 va $Co\text{-}Pt/Al_2O_3$ referens katalizatorlari ham xuddi shu namlik bo‘yicha singdirish usuli yordamida tayyorlandi. Ushbu katalizatorlar tarkibida bug‘ mavjud bo‘lgan reaksiya sharoitlarida ularning katalitik samaradorligini baholash va o‘zaro taqqoslash maqsadida sintez qilindi.

Materiallar

Kobalt(II) xlorid geksagidrat ($CoCl_2{\cdot}6H_2O$, ACS reagent), tetraetil ortosilikat (TEOS, 98%) va xloroplatin kislota geksagidrat ($H_2PtCl_6{\cdot}6H_2O$, ACS reagent) Sigma-Aldrich kompaniyasidan xarid qilindi. Tetrapropilammoniy gidroksid (TPAOH, suvdagi 40 massa %) Alfa Aesar kompaniyasidan olindi. Tijorat γ-Al_2O_3 (Puralox SCCA-150/200, Sasol Ltd.) referens tayanch materiali sifatida ishlatildi va tijorat yetkazib beruvchilardan xarid qilindi.

Katalitik samaradorlikni baholash

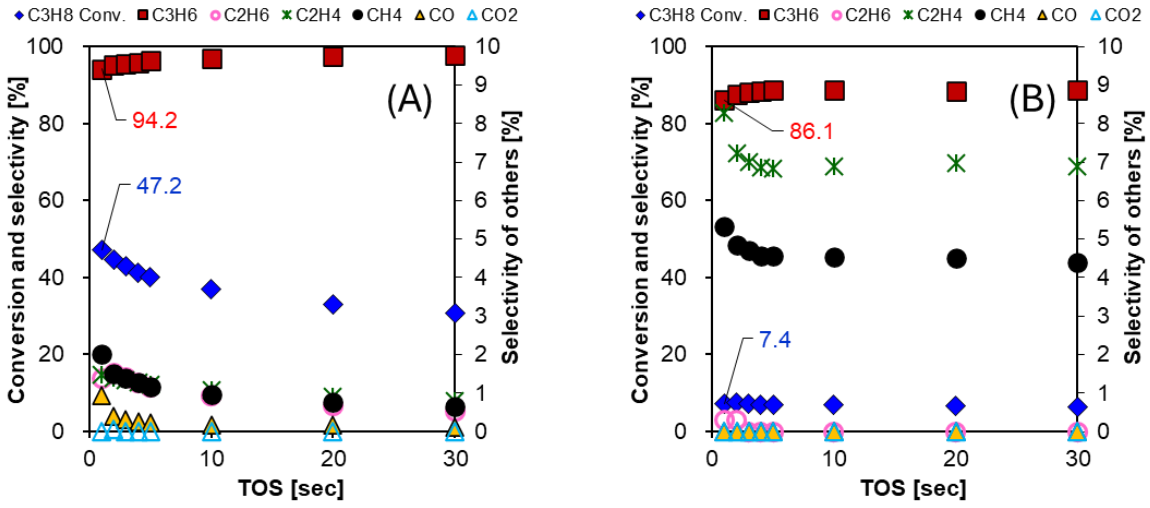
Propan degidrogenatsiyasi (PDH) ichki diametri 8 mm bo‘lgan, uzluksiz oqimli statsionar qatlamli kvarts reaktorida amalga oshirildi. Katalizatorning qisqa vaqt davomida oqim ostida (TOS) ishlash sharoitidagi samaradorligi to‘rt portli

klapan, 16 ta halqali ko‘p pozitsiyali klapan va gaz xromatografi (GC) bilan integratsiyalangan olti portli klapandan tashkil topgan reaksiya tizimi yordamida baholandi. Har bir tajriba uchun reaktorga 0,4 g katalizator joylashtirilib, 600 °C haroratgacha qizdirildi. Shundan so‘ng, reaktor 105 mL min^{-1} oqim tezligida He gazi bilan 5 daqiqa davomida purj qilindi. Keyin propan/N_2 gaz aralashmasi (hajmiy nisbat 1:1, umumiy oqim tezligi 105 mL min^{-1}) 0,1 bar manometrik bosimga o‘rnatilgan qarshi bosim regulyatori orqali chiqish liniyasiga yo‘naltirildi, bunda He gazi reaktor orqali oqishda davom etdi. To‘rt portli klapanning holatini o‘zgartirish orqali reaksiya boshlandi va natijada reaktant gaz reaktorga yo‘naltirildi. Reaksiya mahsulotlari 16 ta halqali ko‘p pozitsiyali klapan yordamida ketma-ket yig‘ildi, bunda halqalar orasidagi almashinish oralig‘i 1 soniyani tashkil etdi. Reaksiya yakunlangach, yig‘ilgan gaz namunalari mahsulotlarni tahlil qilish uchun issiqlik o‘tkazuvchanlik detektori (TCD) bilan jihozlangan Agilent 6890 gaz xromatografiyasiga (Agilent Technologies, AQSh) avtomatik ravishda yuborildi.

Natijalar va muhokama

Bug‘siz sharoitda tayanch materiallarning taqqoslanishi

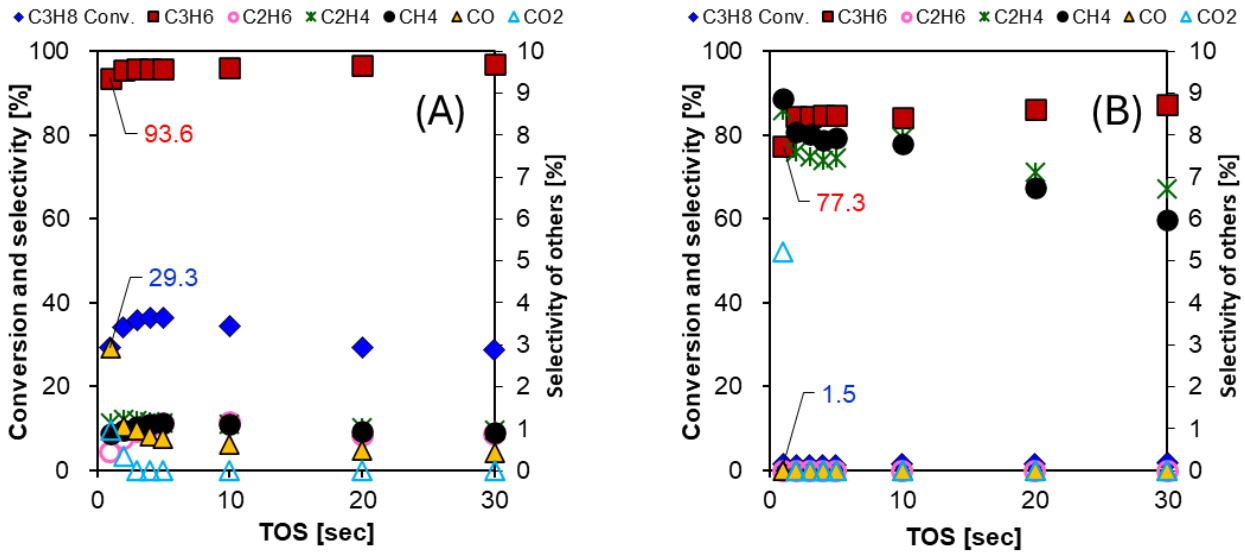
Tayanch materialning propan degidrogenatsiyasi uchun Co asosidagi katalizatorlarning katalitik xususiyatlariga ta’sirini o‘rganish maqsadida Co/S-1 katalizatorining samaradorligi bir xil reaksiya sharoitlarida Co/Al_2O_3 katalizatori bilan taqqoslandi (1-rasm). Co/S-1 katalizatori 47,2% propan konversiyasi va yuqori, ya’ni 94,2% propilen selektivligini namoyon qildi. Bunga qarama-qarshi ravishda, Co/Al_2O_3 katalizatorida propan konversiyasi atigi 7,4% bo‘lib, propilen selektivligi ham nisbatan past — 86,1% ni tashkil etdi. Ushbu natijalar Co/S-1 katalizatorining Co/Al_2O_3 bilan solishtirganda PDH jarayonida ancha yuqori katalitik samaradorlikka ega ekanligini yaqqol ko‘rsatadi. Co/S-1 katalizatorida kuzatilgan sezilarli darajada yuqori propan konversiyasi Silicalite-1 tayanch materiali katalitik faol Co turlarining hosil bo‘lishi va/yoki ularning faol markaz sifatida mavjudligi uchun yanada qulay muhitni ta’minlashini ko‘rsatadi. Yuqori propilen selektivligi esa S-1 ga biriktirilgan Co turlari propanning propilenga degidrogenatsiyalanishini afzal ravishda ta’minlashi va shu bilan birga nomaqbul ikkilamchi reaksiyalarni samarali ravishda bostirishini anglatadi. Aksincha, Co/Al_2O_3 katalizatorida konversiyaning sezilarli darajada pastligi alumina tayanchidagi Co turlarining o‘rganilgan sharoitlarda propanni faollashtirishda kamroq samarali ekanligini ko‘rsatadi. Yon mahsulotlarning taqsimlanishi ham ushbu ikki katalizator o‘rtasidagi farqni yanada yaqqol namoyon etadi. Co/Al_2O_3 katalizatorida Co/S-1 ga nisbatan CH_4 va C_2H_4 ga selektivlik sezilarli darajada yuqori bo‘lib, bu nomaqbul C–C bog‘larining uzilishi va kreking reaksiyalarining ko‘proq sodir bo‘lishini ko‘rsatadi. Bunga qarama-qarshi ravishda, Co/S-1 katalizatorida ushbu yengil uglevodorodlarning hosil bo‘lishi sezilarli darajada bostirildi. Co/S-1 ustida CH_4 va C_2 uglevodorodlarining kam hosil bo‘lishi yuqori propilen selektivligi bilan mos keladi va S-1 ga biriktirilgan Co turlari ikkilamchi kreking reaksiyalariga qaraganda maqsadli degidrogenatsiya yo‘lini afzal ko‘rishini ko‘rsatadi. Co/S-1 katalizatorining yuqori samaradorligini Silicalite-1 tayanch materialining o‘ziga xos strukturaviy va sirt xususiyatlari bilan izohlash mumkin. S-1 ning MFI tipidagi mikrog‘ovak tuzilishi Co turlari uchun cheklangan muhitni ta’minlab, ularning dispersiyasi, mavjudligi va tayanch material bilan o‘zaro ta’siriga ta’sir ko‘rsatishi mumkin. Bundan tashqari, Silicalite-1 ning alumina bilan solishtirganda nisbatan inert va kuchsiz kislotali tabiati nomaqbul kreking reaksiyalarini bostirishga yordam beradi. Shuning uchun tayanch materialni tanlash PDH uchun Co asosidagi katalizatorlarning ham faolligi, ham mahsulot selektivligini belgilashda muhim rol o‘ynaydi. Umuman olganda, taqqoslash natijalari Silicalite-1 sof Al_2O_3 ga nisbatan yuqori propan konversiyasini ta’minlash bilan birga propilenga nisbatan yuqori selektivlikni saqlab qolish uchun samaraliroq tayanch materiali ekanligini ko‘rsatadi.[4], [5]



1- rasm. (A) Co/S-1 va (B) Co/Al_2O_3 katalizatorlarining bug‘siz sharoitdagi katalitik samaradorligini taqqoslash.

Bug‘ sharoitida tayanch materiallarning taqqoslanishi

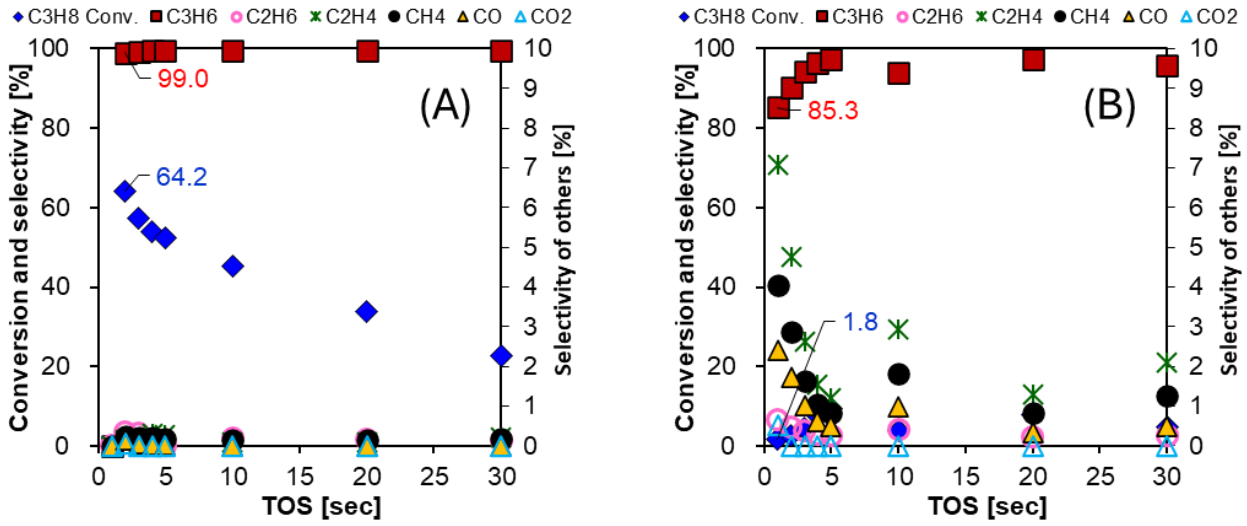
Katalizatorlarning gidrotermal barqarorligini baholash maqsadida Co/S-1 va Co/Al_2O_3 katalizatorlari PDH reaksiyasidan oldin 600 °C haroratda 5 daqiqa davomida bug‘ bilan ishlov berildi. Ushbu jarayon davomida suv shpritsli nasos yordamida 0,5 mL h^{-1} tezlikda yuborildi va 130 °C gacha oldindan qizdirilgan suv 50 mL min^{-1} tezlikdagi N_2 oqimi yordamida reaktorga uzatildi. 2-rasmda ko‘rsatilganidek, bug‘ ta’siri har ikkala katalizatorda ham propan konversiyasining pasayishiga olib keldi, biroq faollik yo‘qotilish darajasi sezilarli darajada farq qildi. Bug‘ bilan ishlov berilgandan so‘ng Co/S-1 katalizatori 29,3% propan konversiyasini saqlab qoldi, ishlov berishdan oldingi qiymat esa 47,2% ni tashkil etgan bo‘lib, bu dastlabki konversiyaning taxminan 62% saqlanib qolganini anglatadi. Bunga qarama-qarshi ravishda, Co/Al_2O_3 katalizatorida konversiya 7,4% dan atigi 1,5% gacha keskin kamaydi va dastlabki faollikning taxminan 20%i saqlanib qoldi. Konversiyaning pasayishiga qaramay, Co/S-1 katalizatori 93,6% kabi juda yuqori propilen selektivligini saqlab qoldi; bu qiymat bug‘ bilan ishlov berishdan oldingi 94,2% selektivlikdan atigi biroz past bo‘ldi. Bu natija bug‘ ta’sirining S-1 ga tayanchlangan katalizatorning selektivligiga nisbatan cheklangan ta’sir ko‘rsatganini va maqsadli propan degidrogenatsiyasi yo‘li ustunligicha qolganini ko‘rsatadi. Aksincha, Co/Al_2O_3 katalizatorida propilen selektivligi bug‘ bilan ishlov berishdan oldingi 86,1%dan keyin 77,3% gacha sezilarli darajada kamaydi. Bug‘ bilan ishlov berilgan Co/Al_2O_3 katalizatorida CH_4 va C_2 uglevodorodlarining nisbatan ko‘proq hosil bo‘lishi gidrotermal ta’sirdan so‘ng ikkilamchi C–C bog‘larining uzilishi va kreking reaksiyalari yanada kuchayganini ko‘rsatadi. Co/S-1 va Co/Al_2O_3 katalizatorlarining bug‘ bilan ishlov berishga turlicha javob berishi tayanch materialning Co asosidagi PDH katalizatorlarining gidrotermal barqarorligini belgilashdagi muhim rolini ko‘rsatadi. Silicalite-1 ning MFI strukturasi Co turlari uchun nisbatan cheklangan muhitni ta’minlaydi, bu esa qisqa muddatli bug‘ ta’siri davomida faol markazlarning muhitini saqlab qolishga yordam berishi mumkin. Bunga qarama-qarshi ravishda, Co/Al_2O_3 ning yuqori haroratli bug‘ ta’siriga uchrashi sirt gidroksillanishi va Co–tayanch o‘rtasidagi o‘zaro ta’sirlarni o‘zgartirishi, natijada Co turlarining dispersiyasi va mavjudligiga ta’sir ko‘rsatishi mumkin. Bunday o‘zgarishlar bug‘ bilan ishlov berilgandan keyin kuzatilgan propan konversiyasining sezilarli pasayishiga sabab bo‘lishi mumkin. Biroq, Co migratsiyasi, agregatsiyasi, oksidlanish darajasining o‘zgarishi yoki tayanch material sirtidagi modifikatsiyalarning kuzatilgan faollik yo‘qotilishiga sabab bo‘lganini bevosita aniqlash uchun qo‘shimcha tadqiqotlar talab etiladi. Umuman olganda, bug‘ bilan ishlov berish tajribalari o‘rganilgan sharoitlarda Co/S-1 katalizatori Co/Al_2O_3 ga nisbatan ancha yuqori gidrotermal barqarorlikka ega ekanligini ko‘rsatdi. Bug‘ ta’siri Co/S-1 katalizatorida propan konversiyasining pasayishiga olib kelgan bo‘lsa-da, uning yuqori propilen selektivligini (93,6%) va dastlabki faolligining sezilarli qismini saqlab qolish qobiliyati S-1 ga tayanchlangan Co katalizatorining yuqori barqarorligini ko‘rsatadi. Ushbu natijalar Silicalite-1 ni bug‘ mavjud bo‘lgan muhitlarda ishlaydigan PDH jarayonlari uchun Co asosidagi katalizatorlarda mos tayanch materiali sifatida qo‘llash imkoniyatini yanada tasdiqlaydi.



2-rasm. (A) Co/S-1 va (B) Co/Al_2O_3 katalizatorlarining 5 daqiqa davomida bug‘ ta’siridan keyingi katalitik samaradorligini taqqoslash.

Taqqoslash maqsadida, xuddi shu sharoitlarda $Co–Pt/Al_2O_3$ katalizatorining bug‘ ta’siridagi katalitik samaradorligi ham o‘rganildi. 3-rasmda ko‘rsatilganidek, yangi tayyorlangan $Co–Pt/Al_2O_3$ katalizatori 64,2% propan konversiyasi va 99,0% propilen selektivligini namoyon qildi, bu propanning samarali degidrogenatsiyalanishi va nomaqbul mahsulotlarning cheklangan miqdorda hosil bo‘lishini ko‘rsatadi. Biroq, 5 daqiqa davomida bug‘ ta’siridan so‘ng propan

konversiyasi keskin pasayib, atigi 1,8% ni tashkil etdi, propilen selektivligi esa 85,3% gacha kamaydi. Katalitik faollikning deyarli to‘liq yo‘qolishi Co–Pt/Al_2O_3 katalizatorining suv ta’sirida yuzaga keladigan deaktivatsiyaga juda sezgir ekanligini ko‘rsatadi. Bug‘ ta’siridan keyin propan konversiyasining keskin pasayishi va ikkilamchi mahsulotlar ulushining ortishi Co–Pt/Al_2O_3 katalizatorining katalitik muhitida bug‘ bilan ishlov berish natijasida sezilarli o‘zgarishlar yuz berganini ko‘rsatadi. Bunday deaktivatsiya Co–Pt turlarining dispersiyasi, oksidlanish darajasi yoki metall–tayanch o‘zaro ta’sirlarida bug‘ ta’sirida yuzaga keladigan o‘zgarishlar bilan bog‘liq bo‘lishi mumkin. Xususan, bug‘ mavjud sharoitlarda faol metall markazlarining o‘zgarishi propanni faollashtira oladigan faol markazlar soni yoki ularning mavjudligini kamaytirishi va natijada konversiyaning keskin pasayishiga olib kelishi mumkin. Biroq, ushbu deaktivatsiyaning aniq sababini aniqlash uchun qo‘shimcha tavsiflash tadqiqotlari talab etiladi. Yuqorida muhokama qilingan Co/S-1 katalizatori bilan taqqoslaganda, xuddi shu bug‘ bilan ishlov berishdan so‘ng 29,3% propan konversiyasi va 93,6% propilen selektivligini saqlab qolgan bo‘lsa, Co–Pt/Al_2O_3 katalizatori dastlabki konversiyasining atigi taxminan 2,8% ini saqlab qoldi. Ushbu sezilarli farq Co/S-1 katalizatorining suv ta’sirida yuzaga keladigan deaktivatsiyaga nisbatan ancha yuqori chidamliligini ko‘rsatadi. Co–Pt/Al_2O_3 katalizatori Co/S-1 ga nisbatan dastlab yuqoriroq propan konversiyasi (64,2%) va propilen selektivligini (99,0%) namoyon qilgan bo‘lsa-da, bug‘ ta’siridan keyin uning katalitik samaradorligi keskin yomonlashdi. Ushbu natijalar suv mavjud sharoitlarda katalizator samaradorligini baholashda faqat dastlabki katalitik faollikning o‘zi yetarli mezon emasligini va suv ta’sirida yuzaga keladigan deaktivatsiyaga chidamlilik PDH katalizatorlarining amaliy qo‘llanilishi uchun muhim omil ekanligini ko‘rsatadi.[6]

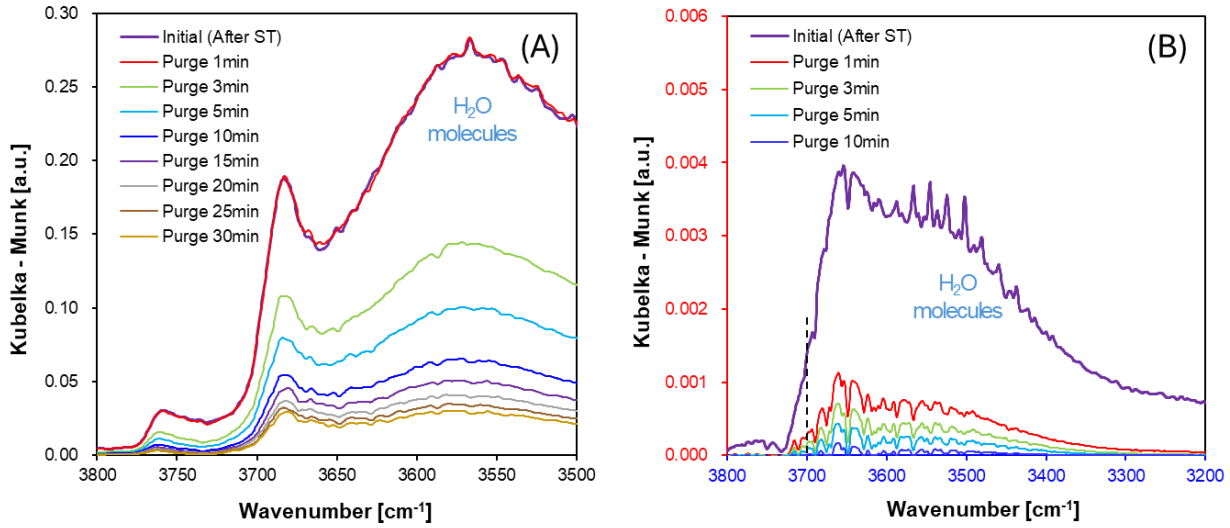


3-rasm. Co–Pt/Al_2O_3 katalizatorining (A) bug‘ bilan ishlov berishdan oldingi va (B) 5 daqiqa davomida bug‘ ta’siridan keyingi katalitik samaradorligi

Co asosidagi katalizatorlarning suvga chidamliligi va suv–tayanch o‘zaro ta’siri

Suv va tayanch material o‘rtasidagi o‘zaro ta’sirni o‘rganish maqsadida Co–Pt/Al_2O_3 (4-(A) rasm) va Co/S-1 (4-(B) rasm) katalizatorlarida 600 °C haroratda bug‘ning adsorbsiya–desorbsiya jarayonlari sharoitida DRIFTS o‘lchovlari amalga oshirildi. Katalizatorlar 5 daqiqa davomida 100 mL min^{-1} tezlikdagi bug‘ oqimiga ta’sir ettirildi, shundan so‘ng xuddi shu oqim tezligida 1–30 daqiqa davomida N_2 bilan purj qilindi. Bug‘ ta’siri davomida har ikkala katalizatorda ham gidroksil guruhlariga tegishli aniq spektral signallar kuzatildi. γ-Al_2O_3 uchun 3740–3760 va 3720 cm^{-1} sohalarida kuchli signallar kuzatilib, ular mos ravishda terminal OH guruhlari va koordinatsiyalangan suvga tegishli deb belgilandi, 3680 cm^{-1} atrofidagi signal esa oktaedrik Al–OH markazlari bilan bog‘liq ko‘priksimon OH turlariga tegishli deb baholandi. 3580 cm^{-1} atrofida markazlashgan keng signal molekulyar adsorbsiyalangan suvga tegishli deb aniqlandi. Suv adsorbsiyasi taxminan 2 daqiqa ichida tezda to‘yinganlik holatiga yetdi, biroq keyingi desorbsiya jarayoni hatto 600 °C haroratda ham nisbatan sekin kechdi va 30 daqiqalik N_2 bilan purj qilishdan so‘ng ham gidroksil turlarining sezilarli miqdori sirtida saqlanib qoldi (S40a va b-rasmlar). Sof γ-Al_2O_3 bilan taqqoslaganda, Co–Pt/Al_2O_3 katalizatori o‘zgargan gidroksillanish xususiyatini namoyon qildi; bunda terminal OH guruhlariga tegishli signallar intensivligi kamaygan, ko‘priksimon OH turlarining signallari esa kuchaygan. Bunday xatti-harakat Al–O–Co bog‘lanishlari bilan bog‘liq qo‘shimcha gidroksil turlarining hosil bo‘lishini ko‘rsatib, Co faol markazlari va suvdan hosil bo‘lgan gidroksil guruhlari o‘rtasida kuchli o‘zaro ta’sir mavjudligini anglatadi. Alumina sirtining kuchli Lyuis kislotali xususiyati elektronlarni qabul qilishni osonlashtirishi va H_2O ning kimyoviy adsorbsiyasini kuchaytirishi mumkin, natijada faol markazlarda yoki ularning yaqinida gidroksil guruhlarining to‘planishi yuz beradi. Bunday barqaror gidroksil turlari katalitik jihatdan faol markazlarni bloklab, natijada

kuzatilgan katalitik faollikning pasayishiga hissa qo‘shishi mumkin. Bundan tashqari, Co–Pt/Al_2O_3 dagi ko‘priksimon OH turlarining desorbsiya kinetikasi sof Al_2O_3 dagi mos turlarga nisbatan sekinroq kechdi, bu esa suv va sirt o‘rtasidagi o‘zaro ta’sirning kuchliroq ekanligini yanada tasdiqlaydi. Bunga qarama-qarshi ravishda, xuddi shu bug‘ bilan ishlov berish sharoitlarida Co/S-1 katalizatorida OH adsorbsiyasi sezilarli darajada kuchsiz bo‘ldi, buni signal intensivligi shkalasining nisbatan ancha kichik ekanligidan ko‘rish mumkin. Faqat kuchsiz spektral signallar kuzatildi: 3560 cm^{-1} atrofidagi keng signal silanol uyachalariga, 3615–3635 cm^{-1} oralig‘idagi signallar ko‘priksimon OH turlariga, 3700 va 3755 cm^{-1} atrofidagi kuchsiz signallar esa mos ravishda ichki silanol guruhlari va izolyatsiyalangan gidroksil turlariga tegishli deb belgilandi. Bug‘ ta’siri davomida OH signali tezda plato holatiga yetdi va uzluksiz bug‘ oqimi davom etishiga qaramay, keyinchalik kamaydi; bu suv va S-1 sirti o‘rtasidagi o‘zaro ta’sirning nisbatan kuchsiz ekanligini ko‘rsatadi. Keyingi N_2 bilan purj qilish jarayonida gidroksil turlari taxminan 10 daqiqa ichida deyarli to‘liq yo‘qoldi, bu esa bug‘ning Co/S-1 bilan o‘zaro ta’siri kuchsiz va oson qaytariluvchan ekanligini ko‘rsatadi. Ushbu natijalar Silicalite-1 strukturasi suv adsorbsiyasini sezilarli darajada cheklashi va suv ta’sirida hosil bo‘lgan gidroksil turlarining tez desorbsiyasini ta’minlashi orqali Co faol markazlari atrofida OH guruhlarining to‘planishini minimallashtirishini ko‘rsatadi. Mazkur xususiyat katalitik sinovlarda Co/S-1 katalizatorining yuqori suvga chidamliligini izohlashi mumkin. Aksincha, Co–Pt/Al_2O_3 yuzasida gidroksillanishning kuchliroq va uzoqroq davom etishi faol markazlarning uzoq muddat bloklanishiga olib kelishi va bug‘ ta’siridan keyin katalitik faollikning keskin pasayishiga sabab bo‘lishi mumkin. Umuman olganda, DRIFTS natijalari S-1 va suv o‘rtasidagi kuchsiz va qaytariluvchan o‘zaro ta’sir Co/S-1 katalizatorining yuqori bug‘ga chidamliligini ta’minlovchi muhim omillardan biri ekanligini ko‘rsatadi hamda Silicalite-1 ni bug‘ mavjud bo‘lgan reaksiya sharoitlarida o‘tish metallari asosidagi katalizatorlar uchun barqaror va istiqbolli tayanch materiali sifatida qo‘llash imkoniyatini ta’kidlaydi.[7], [8]



4-rasm. (A) Co–Pt/Al_2O_3 va (B) 1Co/S-1 katalizatorlarining 600 °C haroratda bug‘/N_2 oqimi ta’siridagi *in situ* DRIFTS profillari hamda suvning adsorbsiyasi va keyingi desorbsiyasi (adsorbsiya: 5 daqiqa davomida 100 mL min^{-1} H_2O; desorbsiya: 1–10 daqiqa davomida 100 mL min^{-1} N_2).

Xulosa

Ushbu tadqiqotda Co/Silicalite-1 katalizatori bug‘ mavjud sharoitlarda propan degidrogenatsiyasi uchun istiqbolli katalizator sifatida namoyon bo‘ldi. Co/Al_2O_3 bilan taqqoslaganda, Co/S-1 bug‘siz sharoitda ancha yuqori propan konversiyasini (47,2%) va propilen selektivligini (94,2%) ko‘rsatdi, shu bilan birga nomaqbul yengil uglevodorodlarning hosil bo‘lishi ham kamroq kuzatildi. Bundan ham muhimi, Co/S-1 bug‘ ta’sirida yuzaga keladigan deaktivatsiyaga nisbatan sezilarli darajada yuqori chidamlilikni namoyon qildi. 600 °C haroratda bug‘ bilan ishlov berilgandan so‘ng, Co/S-1 29,3% propan konversiyasi va 93,6% propilen selektivligini saqlab qoldi, Co/Al_2O_3 esa faollikning ancha keskin pasayishiga uchradi. Co–Pt/Al_2O_3 katalizatori dastlabki faolligining yuqoriroq bo‘lishiga qaramay, bug‘ ta’siridan keyin uning faolligi ham keskin pasaydi. DRIFTS tahlili Co/S-1 katalizatorining yuqori bug‘ga chidamliligi haqida qo‘shimcha ma’lumot berdi. Alumina asosidagi katalizator bilan solishtirganda, Silicalite-1 suv bilan sezilarli darajada kuchsizroq va qaytariluvchan o‘zaro ta’sirga ega bo‘lib, suv ta’sirida hosil bo‘lgan gidroksil turlari N_2 bilan purj qilish jarayonida tezda yo‘qoldi. Ushbu xususiyat S-1 strukturasining gidrofob va nisbatan inert tabiati bug‘ mavjud sharoitlarda gidroksil guruhlarining uzoq muddatli to‘planishi hamda faol markazlarning bloklanishini cheklashini ko‘rsatadi. Umuman olganda, ushbu natijalar Silicalite-1 Co asosidagi PDH katalizatorlari uchun katalitik samaradorlik, propilen selektivligi va gidrotermal barqarorlikning qulay kombinatsiyasini ta’minlaydigan samarali tayanch materiali ekanligini ko‘rsatadi. Olingan natijalar

Co/S-1 katalizatorining bug‘ ta’siri mavjud bo‘lgan PDH jarayonlarida qo‘llash uchun istiqbolli ekanligini ko‘rsatadi. Shu bilan birga, gidrotermal sharoitlarda Co deaktivatsiyasining aniq strukturaviy va kimyoviy sabablarini aniqlash uchun qo‘shimcha tavsiflash tadqiqotlarini amalga oshirish talab etiladi.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-martinez, E. Santillan-jimenez, and B. M. Weckhuysen, «Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides,» 2014, doi: 10.1021/cr5002436.

2. Y. Dai, X. Gao, Q. Wang, X. Wan, C. Zhou, and Y. Yang, «Recent progress in heterogeneous metal and metal oxide catalysts for direct dehydrogenation of ethane and propane,» pp. 5590–5630, 2021, doi: 10.1039/d0cs01260b.

3. C. Song, H. Park, W. C. Choi, Y. K. Park, and D. S. Park, «Initial catalytic behavior of chromium oxide during induction period of fluidized dehydrogenation of propane,» Chem. Eng. J., vol. 440, no. January, p. 135860, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135860.

4. D. Han, M. Liu, C. Huang, X. Sun, and L. Guan, «Microporous and Mesoporous Materials Uniformly stable hydroxylated cobalt (II) silicate species embedded within silicalite-1 zeolite for boosting propane dehydrogenation,» Microporous Mesoporous Mater., vol. 352, no. December 2022, p. 112516, 2023, doi: 10.1016/j.micromeso.2023.112516.

5. Q. Lin et al., «Atomic layer deposition of single atomic cobalt as a catalytic interlayer for lithium−sulfur batteries,» ACS Appl. Energy Mater., vol. 3, no. 11, pp. 11206–11212, 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c02141.

6. S. Jonibek et al., «Applied Catalysis B: Environment and Energy Induction-stage mechanism of propane dehydrogenation over Co / silicalite-1 revealed by millisecond-scale dynamics,» Appl. Catal. B Environ. Energy, vol. 383, no. September 2025, p. 126036, 2026, doi: 10.1016/j.apcatb.2025.126036.

7. A. S. Ivanova et al., «Applied Catalysis B: Environmental Metal – support interactions in Pt / Al 2 O 3 and Pd / Al 2 O 3 catalysts for CO oxidation,» vol. 97, pp. 57–71, 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.03.024.

8. F. Dubray et al., «The challenge of silanol species characterization in,» pp. 1125–1133, 2022, doi: 10.1039/d1qi01483h.