Zn–Fe VA Ga BILAN MODIFIKATSIYALANGAN ZEOLIT KATALIZATORLARIDA NEFT YO‘LDOSH GAZI AROMATIZATSIYASI VA KOKS HOSIL BO‘LISHI

Qurbonova Shaxnoza Damin qizi

Annotatsiya. Neft yo‘ldosh gazining yengil alkanlarini aromatik uglevodorodlarga aylantirishda boshlang‘ich faollik bilan birga katalizatorning koks ta’sirida faolsizlanishga chidamliligi muhim. Maqolada Zn–Fe va Ga bilan modifikatsiyalangan zeolitlar, g‘ovak tuzilma va kislota markazlarining aromatik selektivlik hamda ishlash muddatiga ta’siri adabiyotlar asosida tahlil qilinadi. Metodik qismda metall yuklamasi va kiritish ketma-ketligini o‘zgartirib katalizator tayyorlash, fizik-kimyoviy tavsiflash, vaqt bo‘yicha reaktor sinovlari, koksni TGA/TPO bilan aniqlash va regeneratsiya siklini baholash taklif etiladi. Nashr qilingan ishlarda Zn–Fe kombinatsiyasi barqarorlikni oshirishi, Ga yoki g‘ovak tuzilma modifikatsiyasi esa degidrogenlash va aromatlanish bosqichlariga ta’sir qilishi ko‘rsatilgan. Mahalliy namunalar bo‘yicha o‘lchanmagan ko‘rsatkichlar natija sifatida berilmaydi; maqola keyingi laboratoriya tadqiqotlarini rejalashtirish uchun adabiyotga asoslangan loyiha hisoblanadi.

Kalit so‘zlar: aromatizatsiya, neft yo‘ldosh gazi, Zn–Fe/ZSM-5, Ga/ZSM-5, koks, katalizator faolsizlanishi, regeneratsiya, BTX

Kirish

Yengil alkanlar aromatizatsiyasida alkanning degidrogenlanishi, hosil bo‘lgan olefinlarning oligomerlanishi, sikllanishi va vodorod ajralishi ketma-ket yoki parallel boradi. Metall markazlar birinchi degidrogenlash bosqichini tezlashtirishi, kislota markazlari esa uglevodorod zanjirining keyingi qayta tuzilishlarini ta’minlashi mumkin. Bu bifunksional mexanizmda faollik, selektivlik va barqarorlik bir-biriga bog‘langan [1,2].

Koks hosil bo‘lishi katalizatorning g‘ovaklarini berkitadi, faol markazlarni qoplaydi va reaktorning ishlash davomiyligini qisqartiradi. Koksning miqdori va kimyoviy tabiati feed tarkibi, harorat, kontakt vaqti, kislotalilik hamda metall dispersiyasiga bog‘liq. Shu sababli faqat reaksiya boshidagi konversiyani berish katalizatorni amaliy jihatdan to‘liq taqqoslamaydi.

Maqolaning maqsadi Zn–Fe va Ga bilan modifikatsiyalangan zeolitlarni aromatik selektivlik va koksga chidamlilik bo‘yicha taqqoslash metodikasini asoslash hamda mahalliy xomashyo asosida tayyorlanadigan tashuvchi uchun nazorat ko‘rsatkichlarini belgilashdan iborat.

Tadqiqot metodikasi

Katalizatorlar bitta boshlang‘ich HZSM-5 partiyasidan tayyorlanadi: nazorat HZSM-5, Zn/HZSM-5, Fe/HZSM-5, Zn–Fe/HZSM-5, Ga/HZSM-5 va imkon bo‘lsa Ga–Zn/HZSM-5. Bimetall tizimda metall kiritish ketma-ketligi (birgalikda shimdirish yoki ketma-ket shimdirish) o‘zgaruvchi omil sifatida kiritiladi. Metall nominal tarkibi va haqiqiy miqdori ajratib ko‘rsatiladi. Namuna quritish va kalsinatsiyadan so‘ng granulalanadi; tashuvchi massasi va zarracha o‘lchami hamma tajribada bir xil saqlanadi.

XRD, N_2 adsorbsiya-desorbsiya (BET), NH_3-TPD hamda piridin-FTIR orqali kislotalilik va Brønsted/Lewis markazlari, XPS/EDS orqali metall tarkibi va dispersiyasi tavsiflanadi. H_2-TPR metall turlarining qaytariluvchanligi va o‘zaro ta’siriga qo‘shimcha dalil beradi. Reaksiya oldidan katalizator belgilangan gazda aktivlanadi; keyin propan yoki tarkibi o‘lchangan C_2–C_4 aralashmasi 500–600 °C oralig‘ida belgilangan kontakt vaqtida uzatiladi. Har bir tanlangan tarkib uchun kamida 10 soatlik time-on-stream sinovi va kamida uchta alohida takror rejalashtiriladi.

Gaz va suyuq mahsulotlar GC-FID/TCD yoki GC-MSda tahlil qilinadi. Sinovdan keyingi katalizator namunasi yangisi bilan bir xil sharoitda TGA/TPOda tekshirilib, koks miqdori va oksidlanish haroratlari qayd etiladi. Regeneratsiyadan keyingi faollik dastlabki faollikka nisbatan hisoblanadi. Taqqoslashda aromatik uglerod chiqimi, koksning vaqt

birligida hosil bo‘lishi, faollikning saqlanish koeffitsiyenti va takroriy sikl natijalari birgalikda beriladi.

Tadqiqot natijalari va ularning muhokamasi

Zn–Fe/ZSM-5 bo‘yicha e’lon qilingan natija metallar kombinatsiyasining vazifasini ko‘rsatadi: Fe qo‘shilgan katalizatorda Zn dispersiyasi va vaqt bo‘yicha propan konversiyasini saqlash yaxshilangani, 10 soatlik reaksiya davomida barqarorlik oshgani xabar qilingan [1]. Mualliflar Zn va Fe o‘zaro ta’sirini bu tendensiyaning ehtimoliy sababi sifatida muhokama qiladi. Bu ma’lumot mahalliy katalizator uchun tayyor xulosa emas, balki tekshirilishi zarur bo‘lgan mexanizm gipotezasidir.

Ga-modifikatsiyalangan tizimlarda degidrogenlash qobiliyati va kislota markazlari orqali aromatizatsiya o‘rtasidagi muvozanat ahamiyatli. Cr bilan qo‘shimcha modifikatsiyalangan Ga/ZSM-5 bo‘yicha nashrda Cr kiritish ketma-ketligi faol Cr^{3+} turlarining hosil bo‘lishiga ta’sir qilgani, ortiqcha Cr esa yomon disperslangan Cr_2O_3 zarralarini yuzaga keltirishi muhokama qilingan [3]. Bu holat metall yuklamasini oshirishning chegarasi borligini ko‘rsatadi. Mahalliy tadqiqotda Ga yoki Cr qimmatligi va ekologik talablar hisobga olinib, Zn–Fe kabi muqobil tarkiblar bilan qiyoslash maqsadga muvofiq.

Hierarxik ZnO/ZSM-5 tadqiqotida aromatik selektivlikning ortishi konversiyaning pasayishi bilan birga kuzatilgani e’lon qilingan [4]. Bu muhim texnologik nuqta: selektivlik ulushi yuqori bo‘lishi aromatik mahsulotning umumiy chiqimi ham yuqori degani emas. Shuning uchun har bir katalizator uchun selektivlik, konversiya va chiqim alohida berilishi va uglerod balansi tekshirilishi kerak.

Koks bo‘yicha natijalar ham shunday ehtiyotkor talqin qilinadi. Koksning umumiy massasi kichik bo‘lishi uning faolsizlantirish ta’siri ham kichik degani emas; g‘ovak og‘izlariga to‘plangan koks mikro-g‘ovak ichidagi faol markazlarga yaqin joylashgani sababli sezilarli ta’sir ko‘rsatishi mumkin. TGA/TPO ni katalitik vaqt qatori va BET/FTIR tavsifi bilan birlashtirish koksning miqdorini faollik yo‘qolishi bilan bog‘lashga imkon

beradi. Hozircha mahalliy bentonit tashuvchisidagi Zn–Fe katalizatorlar uchun bunday o‘lchovlar bajarilgan deb aytish uchun tajriba ma’lumoti mavjud emas.

Xulosa

Adabiyotlar Zn–Fe va Ga asosidagi modifikatsiya katalitik funksiyalarga ijobiy ta’sir qilishi mumkinligini, ammo ortiqcha metall yuklamasi kislotalilik va g‘ovak tuzilmani buzishi ehtimolini ko‘rsatadi. Neft yo‘ldosh gazi katalizatorini tanlashda konversiya, BTX chiqimi, vaqt bo‘yicha faollik, koks va regeneratsiya natijalari birgalikda baholanishi lozim. Taklif etilgan tajriba dizayni mahalliy tashuvchilarda bu bog‘lanishlarni tekshirish uchun asos bo‘ladi.

Foydalanilgan adabiyotlar

[1] Oseke G.G., Atta A.Y., Mukhtar B., et al. Highly selective and stable Zn–Fe/ZSM-5 catalyst for aromatization of propane. Applied Petrochemical Research. 2020;10:55–65. https://doi.org/10.1007/s13203-020-00245-9

[2] Bhan A., Delgass W.N. Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts. Catalysis Reviews. 2008;50(1):19–151. https://doi.org/10.1080/01614940701804745

[3] Xu B., et al. Propane Aromatization Tuned by Tailoring Cr Modified Ga/ZSM-5 Catalysts. ChemCatChem. 2021;13(16):3601–3610. https://doi.org/10.1002/cctc.202100491

[4] Dauda I.B., Yusuf M., Gbadamasi S., et al. Highly Selective Hierarchical ZnO/ZSM-5 Catalysts for Propane Aromatization. ACS Omega. 2020;5(6):2725–2733. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03343

[5] Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.A., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. Conversion of the Components of Natural and Associated Petroleum Gases over Modified Zeolite Catalysts. Chemistry for Sustainable Development. 2020;28:226–235. https://doi.org/10.15372/CSD2020224

[6] Niu X., et al. CO_2-assisted propane aromatization over phosphorus-modified Ga/ZSM-5 catalysts. Catalysis Science & Technology. 2020;10(6):1881–1888. https://doi.org/10.1039/C9CY02589H