

UO'K: 544.47

 10.70769/3030-3214.SRT.4.3-1.2026.23

© 2026 Authors. Licensed under CC BY 4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

PROPANNI KATALITIK AROMATLASH JARAYONIDA MEZOG'OVAKLI KATALIZATORLARNING DEZAKTIVLANISHI



Nomozova Sadoqat Iskandar qizi

Dotsent, texnika fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD), Qarshi davlat texnika universiteti, Qarshi, O'zbekiston
ORCID ID: 0009-0002-9974-4992
Science ID: FQD-1026-0001

Annotatsiya. Ushbu maqolada propanni katalitik aromatlash jarayonida H-MG'S va sirkoniy bilan modifikatsiyalangan Zr/H-MG'S mezog'ovakli katalizatorlarining dezaktivlanish xususiyatlari tadqiq etilgan. Katalizatorlarning g'ovakli tuzilishi past haroratli azot adsorbsiyasi, kislotalik xususiyatlari esa ammiakning harorat bo'yicha dasturlangan desorbsiyasi usullari yordamida o'rganilgan. Reaksiya davomida katalizator yuzasida hosil bo'ladigan koks va uchuvchan bo'lmagan organik birikmalarning element tarkibi Thermo Flash EA 1115 CHNS analizatori yordamida aniqlangan. Tadqiqot natijalariga ko'ra, dastlabki mezog'ovakli sorbentlar yuqori kristallik darajasi, 0,3–0,5 mkm kristall o'lchami va rivojlangan g'ovakli tuzilishga ega ekanligi aniqlangan. Katalizatorlarning umumiy g'ovak hajmi 0,21–0,28 sm³/g oralig'ida bo'lib, ularning sirtida Brønsted kislota markazlari mavjudligi ko'rsatilgan. Sirkoniy bilan modifikatsiyalangan katalizatorlarda Brønsted kislota markazlaridan tashqari, uch turdagi sirkoniy tutuvchi markazlar mavjudligi qayd etilgan. Katalizatorlarning dezaktivlanishi koks hosil bo'lishi va faol markazlarning bloklanishi bilan bog'liq holda tahlil qilingan. Shuningdek, katalizatorlarning kislotalik xususiyatlari va faol markazlar tarkibida Si/Al hamda Zr/Al nisbatlarining ahamiyati muhokama qilingan.

Kalit so'zlar: propan, katalitik aromatlash, katalizator dezaktivlanishi, koks hosil bo'lishi, sirkoniy, mezog'ovakli katalizator, Brønsted kislota markazlari, element tahlili.

Received: 29.09.2026

Accepted: 09.10.2026

Issue publication: 10.10.2026

ДЕЗАКТИВАЦИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАНА

Номозова Садокат Искандар кизи

Доцент, доктор философии (PhD) по техническим наукам, Каршинский государственный технический университет, Карши, Узбекистан

Аннотация. В статье исследованы особенности дезактивации мезопористых катализаторов H-MG'S и модифицированных цирконием Zr/H-MG'S в процессе каталитической ароматизации пропана. Пористая структура катализаторов изучена методом низкотемпературной адсорбции азота, а их кислотные свойства исследованы методом термопрограммированной десорбции аммиака. Элементный состав кокса и нелетучих органических соединений, образующихся на поверхности катализаторов в ходе реакции, определён с использованием CHNS-анализатора Thermo Flash EA 1115. Установлено, что исходные мезопористые сорбенты характеризуются высокой степенью кристалличности, размером кристаллов 0,3–0,5 мкм и

развитой пористой структурой. Общий объем пор катализаторов находится в пределах 0,21–0,28 см³/г, при этом на их поверхности присутствуют кислотные центры Брэнстеда. Показано, что катализаторы, модифицированные цирконием, помимо кислотных центров Брэнстеда, содержат три типа цирконийсодержащих центров. Проанализирована взаимосвязь между дезактивацией катализаторов, образованием коксовых отложений и блокированием активных центров. Кроме того, рассмотрено значение атомных соотношений Si/Al и Zr/Al для кислотных свойств катализаторов и состава их активных центров.

Ключевые слова: пропан, каталитическая ароматизация, дезактивация катализатора, коксообразование, цирконий, мезопористый катализатор, кислотные центры Брэнстеда, элементный анализ.

DEACTIVATION OF MESOPOROUS CATALYSTS DURING CATALYTIC PROPANE AROMATIZATION

Nomozova Sadoqat Iskandar kizi

Associate Professor, Doctor of Philosophy (PhD) in Technical Sciences, Karshi State Technical University, Karshi, Uzbekistan

Abstract. This study investigates the deactivation behavior of H-MG'S and zirconium-modified Zr/H-MG'S mesoporous catalysts during catalytic propane aromatization. The porous structure of the catalysts was characterized using low-temperature nitrogen adsorption, while their acidic properties were examined by ammonia temperature-programmed desorption (NH₃-TPD). The elemental composition of coke deposits and non-volatile organic compounds formed on the catalyst surface during the reaction was determined using a Thermo Flash EA 1115 CHNS elemental analyzer. The results indicate that the parent mesoporous sorbents exhibit high crystallinity, crystal sizes of 0.3–0.5 μm, and a well-developed porous structure. The total pore volume of the catalysts ranges from 0.21 to 0.28 cm³/g, and Brønsted acid sites are present on their surfaces. In addition to Brønsted acid sites, the zirconium-modified catalysts contain three types of zirconium-containing sites. The relationship between catalyst deactivation, coke deposition, and the blockage of active sites was analyzed. Furthermore, the significance of the Si/Al and Zr/Al atomic ratios in determining the acidic properties and active-site composition of the catalysts was discussed.

Keywords: propane, catalytic aromatization, catalyst deactivation, coke formation, zirconium, mesoporous catalyst, Brønsted acid sites, elemental analysis.

Kirish. Yengil olefinlarni sanoatning turli sohalarida qo'llash zarurati ortib borayotganligi sababli, propen, butan va izobuten va olefin mahsulotlari kabi yengil olefinlarga (alkenlarga) talab ortib bormoqda. Propilen turlineft-kimyoy va polimer jarayonlarida eng muhim moddalardan biridir. Tabiiy gazda to'yingan uglevodorodlarni o'z ichiga oladi [1-3]. Etilen va propilen kabi to'yinmagan uglevodorodlar kimyoviy moddalar va polimerlar ishlab chiqarishda qo'llaniladigan muhim materiallar sinfidir. Yengil olefinlar orasida propilen yuqori miqyosda polipropilen, akrilonitril, propilen oksidi ishlab chiqarish va boshqalarda qo'llaniladi. Polipropilen shuningdek, ko'plab polimerlar va oraliq mahsulotlarni shlab chiqarish uchun neft-kimyoning asosiy mahsulotlaridan biridir [4-7]. Propilenning eng muhim hosilalari

polipropilen, akrilonitril, propilen oksidi, fenol, okso-spirt, akril kislota izopropil spirti, oligomerlarvaturli xil oraliq materiallar bo'lib, elektronika, mashinasozlik, qurilish, qadoqlash va boshqalarda zarur bo'lgan materiallar sifatida ishlatiladi[8-10].

Tajriba qismi. Katalizatorlarni tayyorlash. MG'S mezog'ovakli sorbentlarining ikkala H shakli va sirkoniy bilan modifikatsiyalangan MG'S mezog'ovakli sorbentlari katalizator sifatida ishlatilgan. Katalizatorlar NH₄-MG'S mezog'ovakli sorbentlari (Si/Al = 10, 20, 30, 40) asosida tayyorlangan.

Mezog'ovakli sorbentning kislota shaklini tayyorlash. Mezog'ovakli sorbentlarning kislotali shakli (H-MG'S) quruq havo oqimida 550 °C haroratda 6 soat davomida kislota shaklini toblash

orqali olingan.

Zr-saqlovchi katalizatorlarni tayyorlash.

Sirkoniy mezog'ovakli sorbentlarga $\text{NH}_4\text{-MG'S}$ mezog'ovakli sorbentining namlik sig'imi bo'yichayuttirish yo'li bilan kiritilgan. Sirkoniy manbai sifatida sirkoniy nitrat ishlatilgan. Birinchidan, bir gramm tashuvchining namlik sig'imi aniqlandi. Buning uchun Petri idishiga 1 g fraksiya (0,5-1 mm) quruq namuna qo'yildi va pipetkadan namunaga distillangan suv tomizildi. Namuna suvni yutishni to'xtatishi bilan so'rilgan suyuqlik miqdori o'lchandi. Keyin sirkoniy nitrat bilan singdirilgan quruqtashuvchining aniq suspenziyasi olindi. Ushbu suspenziya uchun kerakli miqdordagi sirkoniy nitrat hisoblab chiqildi. Olingan eritma bilan material shimdirilgandan so'ng, Petri idishi plyonka bilan qoplandi va xona haroratida bir kunga qoldirildi, keyin namuna 100°C da 4-6 soat davomida quritildi. Shundan so'ng, fraksiya reaktorga joylashtirildi va 550 °C da 6 soat davomida quruq havo oqimida toblandi.

Katalitik tajribalarni o'tkazish uchun namunani keyinchalik maydalash bilan tabletkalarga bosish orqali olingan 0,5-1 mm fraksiya tayyorlandi.

Mezog'ovakli sorbentlarning g'ovakliligi ASAP-2000 asbobida past haroratli azot adsorbsiyasi usuli bilan o'rganildi. Barcha mezog'ovakli sorbentlar 300°C haroratda 0,4 Pa gacha vakuum qilindi. N_2 adsorbsiyasi 77 K da amalga oshirildi. Izotermalar bog'liqlik sifatida quyidagicha etildi: $V_{\text{ads},g}(\text{cm}^3/\text{g})=f(P/P_0)$

G'ovak hajmi quyidagicha aniqlandi:

$$V_{\text{por}} = \frac{V_{\text{ads}}}{646.9} \quad (1)$$

Bu yerda 646,9 — suyuq va gazsimon azotning molyar hajmlari nisbati ($V_j = 34,65 \text{ ml/mol}$, $V_g = 22\,414 \text{ ml/mol}$).

Olingan azot adsorbsiyasi izotermalariga asoslanib, solishtirma sirt yuzasi Micromeritics dasturiy paketi yordamida BET usuli bilan hisoblab chiqildi.

Ammiakning termodasturlangan desorbsiyasi. Taxminan 0,1 g og'irlikdagi, 0,5–0,25 mm fraksiyalik sinov namunasi (namuna 5×10^{-5} g aniqlik bilan olingan) 1–0,5 mm fraksiyalik kvars qatlamlari orasidagi kvars reaktoriga joylashtirildi. Namuna quruq havo oqimida 550 °C haroratda toblanib, 1 soat davomida azot bilan

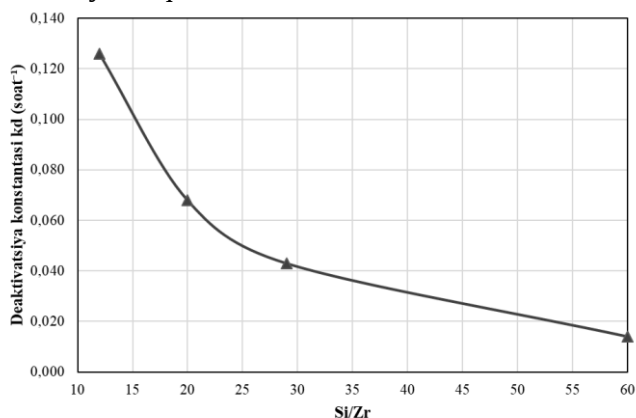
tozalandi. To'yintirish azot bilan suyultirilgan quritilgan ammiak oqimida (1:20) 30 daqiqa davomida amalga oshirildi. To'yintirishdan so'ng, ammiakning sirt bo'ylab yaxshiroq taqsimlanishini ta'minlash uchun namuna bir kechaga yopiq reaktorda qoldirildi. Fizik adsorbsiyalangan ammiak quruq geliy oqimida 100 °C haroratda 1 soat davomida olib tashlandi. So'ngra namuna xona haroratigacha sovutildi va reaktor katarometrغا biriktirildi (geliy oqimi tezligi — 30 ml/min). TPD egri chizig'ini olish uchun harorat chiziqli ravishda 800 °C gacha, taxminan 8 °C/min tezlikda oshirildi.

Tajriba natijalari va ularning muhokamasi. Mezog'ovakli sorbentning kislotaligi.

Uglevodorodlarning kislotali markazlarda o'zgarishi jarayonida koks hosil bo'lishi markazlarning dezaktivlanishiga va reagent molekulalarining ularga kirishi bloklanishiga olib keladi, natijada keyingi reaksiya sodir bo'lmaydi. Ma'lumki, koks hosil bo'lish jarayoni va uning dezaktivlanishiga ta'siri kislota markazlarining miqdori hamda tabiati bilan chambarchas bog'liq. Biroq koks hosil bo'lishi va aromatlash katalizatorlarining kislotaligi o'rtaidagi bog'liqlik hali ham aniq emas. Aromatlash katalizatorlarining kislotaliligining propanni katalitik aromatlash reaksiyasi paytida katalizatorida hosil bo'ladigan uchmaydigan organik birikmalar va koks hosil bo'lishiga ta'sirini o'rganishga bag'ishlangan ishlar faqat Zr saqlovchi katalizatorlar ustida olib borilgan. Si/Zr nisbatining propanni katalitik aromatlash reaksiyasi paytida katalizatorida hosil bo'ladigan uchmaydigan organik birikmalar va koksning tabiati hamda miqdoriga ta'sirini o'rganish jarayonida Si/Zr nisbatining ortishi bilan katalizatorida hosil bo'ladigan uchmaydigan organik birikmalar va koks miqdorining kamayishi, H/C nisbatining esa oshishi ko'rsatildi. Biroq dezaktivlanishda kislota markazlarining qaysi turlari ishtirok etishi noma'lumligicha qolmoqda, chunki Zr mezog'ovakli sorbent doirasida ham, undan tashqarida ham joylashishi mumkin. O'tkazilgan tadqiqotlar propanni katalitik aromatlash reaksiyasi uchun Si/Zr nisbatining ta'sirini tekshirish natijasida dezaktivlanish doimiy sirkoniy bilan yaratilgan kislota markazlari miqdoriga bog'liq ekanligini ko'rsatdi (1-rasm). Ushbu doimiylik quyidagi tenglama bilan hisoblangan:

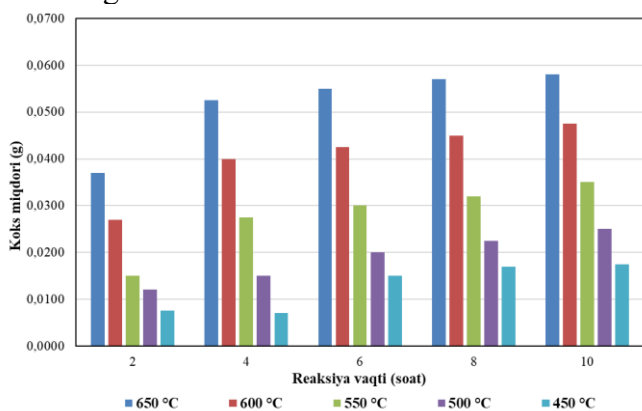
$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-x} \right) \right) = - \ln \left(\frac{k}{k_d} \right) - k_d t \quad (2)$$

bu yerda x – propaning oʻzgarish darajasi, t – reaksiya vaqti.



1-rasm. Si/Zr nisbatining propan aromatizatsiyasi reaksiyasida dezaktivlanish konstantasiga taʼsiri.

Katalizatorni oldindan ishlov berish. Koks qatlamlarini miqdori n -geksan aromatlash reaksiya oldin mezogʻovakli sorbenttoʻblash harorati taʼsiri koʻrsatildi. Ushbu tadqiqot natijalari 2-rasmda koʻrsatilgan.



2-rasm. Koks qatlamlari miqdorining mezogʻovakli sorbentga turlicha oldindan ishlov berish haroratida aromatlash reaksiyasi vaqtiga bogʻliqligi.

Dastlabki va sirkoniy bilan modifikatsiyalangan mezogʻovakli sorbentlarning fizik-kimyoviy tadqiqot natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

Mezogʻovakli sorbentlar nomidan keyin qavs ichidagi qiymatlar kimyoviy tahlilga koʻra Si/Al=10, 20, 30, 40 atom nisbatiga toʻgʻri keladi. Barcha dastlabki mezogʻovakli sorbentlarning dekontonlangan shaklda boʻlib, natriy miqdori 0,005 mas.% dan oshmaydi.

1-jadval

Katalizatorlarning xususiyatlari

Katalizator	Mezogʻovakli sorbentli tuzilish turi	Kimyoviy tarkib			Gʻovaklar hajmi, sm ³ /g	
		Atomn. Si/Al	Atomn. Zr/Al	Zr, mas.%	V _{mikro}	V _{umum.}
H- MG'S	MG'S	16	-	-	0,17	0,21
Zr/H-MG'S(10)	MG'S	16	0,35	2,2	0,17	0,21
H- MG'S (20)	MG'S	25	-	-	0,18	0,25
Zr/H-MG'S(20)	MG'S	25	0,58	2,2	0,18	0,25
H- MG'S (30)	MG'S	40	-	-	0,15	0,28
Zr/H-MG'S(30)	MG'S	40	0,78	2,0	0,12	0,28

Xulosa. Shunday qilib, olingan maʼlumotlar majmui shuni koʻrsatadiki, dastlabki mezogʻovakli sorbentlar MGS tuzilishiga ega boʻlgan, kristallit hajmi 0,3–0,5 mkm, gʻovaklar hajmi 0,2 sm³/g va Brensted kislotaligiga ega yuqori kristalli materiallardir. Sirkoniy bilan modifikatsiyalangan mezogʻovakli sorbentlar Brensted kislotasidagi markazlaridan tashqari, sirkoniy saqllovchi uch turdagi markazlarni ham oʻz ichiga oladi. Mezogʻovakli sorbentlardagi turli markazlarning tarkibi Si/Al va Zr/Al nisbatlari bilan belgilanadi. Zr- va H-MGS katalizatorlarida dezaktivlanish jarayonlarining umumiy qonuniyatlari va xususiyatlarini oʻrganish uchun kislotaligi va sirkoniy saqllovchi markazlari oʻrtacha miqdorda boʻlgan H-MGS(40) va Zr/H-MGS(40) mezogʻovakli sorbentlari namunaviy katalizatorlar sifatida tanlandi.

H-MGS katalizatorida kristallarning tashqi yuzasida hamda mezogʻovakli sorbent gʻovaklarining ogʻiz qismida joylashgan ogʻir yuqori molekulyar qatlamlar hosil boʻlishi koʻrsatildi. Biroq ular gʻovaklar ichidagi kislotasidagi markazlarining dezaktivlanishiga olib kelmaydi. Katalizatorida propaning katalitik aromatlash reaksiyasi davomida hosil boʻladigan uchmaydigan organik birikmalar va kokslar vaqt oʻtishi bilan ushbu katalizatorlarning yuqori barqarorligini taʼminlaydi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR ROʻYXATI

- [1] Cao, Z., & Wei, B. (2013). V₂O₅/single-walled carbon nanotube hybrid mesoporous films as cathodes with high-rate capacities for rechargeable lithium ion batteries. Nano Energy, 2(4), 481–490. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.11.013>

- [2] Farin, B., Devillers, M., & Gaigneaux, E. (2017). Nanostructured hybrid materials as precursors of mesoporous NiMo-based catalysts for the propane oxidative dehydrogenation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 242, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.025>
- [3] Fei, H., Feng, W., & Lin, Y. (2016). Facile synthesis of vanadium oxide microspheres for lithium-ion battery cathodes. *Solid State Sciences*, 55, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.01.012>
- [4] Kim, T., & Wachs, I. E. (2008). CH₃OH oxidation over well-defined supported V₂O₅/Al₂O₃ catalysts: Influence of vanadium oxide loading and surface vanadium–oxygen functionalities. *Journal of Catalysis*, 255(2), 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.02.007>
- [5] Oyama, S. T., Went, G. T., Lewis, K. B., Bell, A. T., & Somorjai, G. A. (1989). Oxygen chemisorption and laser Raman spectroscopy of unsupported and silica-supported vanadium oxide catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(18), 6786–6790. <https://doi.org/10.1021/j100355a041>
- [6] Premji, Z. A., Lo, J. M. H., & Clark, P. D. (2014). Experimental and ab initio investigations of H₂S-assisted propane oxidative dehydrogenation reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(9), 1541–1556. <https://doi.org/10.1021/jp410750c>
- [7] Sediri, F., Touati, F., & Gharbi, N. (2007). A one-step hydrothermal way for the synthesis of vanadium oxide nanotubes containing the phenylpropylamine as template obtained via non-alkoxide route. *Materials Letters*, 61(8–9), 1946–1950. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.109>
- [8] Shahbazi Kootenaei, A. H., Towfighi, J., Khodadadi, A., & Mortazavi, Y. (2014). Stability and catalytic performance of vanadia supported on nanostructured titania catalyst in oxidative dehydrogenation of propane. *Applied Surface Science*, 298, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.172>
- [9] Sui, Z. J., Zhou, J. H., Dai, Y. C., & Yuan, W. K. (2005). Oxidative dehydrogenation of propane over catalysts based on carbon nanofibers. *Catalysis Today*, 106(1–4), 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.141>
- [10] Zabrodina, G. S., Makarov, S. G., Kremlev, K. V., Yunin, P. A., Gusev, S. A., Kaverin, B. S., Kaverina, L. B., & Ketkov, S. Y. (2016). Novel hybrid materials based on the vanadium oxide nanobelts. *Applied Surface Science*, 368, 395–402. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.011>

Maqolaga iqtibos keltirish | Как цитировать статью | How to cite this article

Nomozova, S. I. (2026). Propanni katalitik aromatlash jarayonida mezog'ovakli katalizatorlarning dezaktivlanishi. *Sanoatda raqamli texnologiyalar*, 4(3–1). <https://doi.org/10.70769/3030-3214.SRT.4.3-1.2026.23>
