

KAMILA ZEŃCZAK, PIOTR MICHORCZYK, JAN Ogonowski\*

BADANIE STABILNOŚCI PRACY KATALIZATORA  
 $VO_x/SBA-15$  W PROCESIE ODWODORNIENIA PROPANU  
DO PROPENU W OBECNOŚCI DITLENKU WĘGLA

STUDY OF  $VO_x/SBA-15$  CATALYST STABILITY  
IN THE DEHYDROGENATION OF PROPANE TO PROPENE  
WITH CARBON DIOXIDE

Streszczenie

W artykule zbadano właściwości katalityczne mezoporowatych katalizatorów  $VO_x/SBA-15$  zawierających 10% mas. V w procesie odwodornienia propanu w obecności  $CO_2$ . Testy katalityczne przeprowadzono metodą ciągłą w zakresie temperatur 550–650°C w funkcji czasu. Określono ponadto stabilność pracy katalizatora wanadowego w cyklach odwodornienia, regeneracji i oczyszczania.

*Słowa kluczowe:* katalizatory wanadowe, SBA-15, odwodornienie z ditlenkiem węgla, propen

Abstract

In this paper the dehydrogenation of propane in the presence of  $CO_2$  over  $VO_x/SBA-15$  catalysts containing 10 wt. % of V was investigated. The catalytic tests were carried out by the continuous method in the temperature range 550–650°C as a function of time. Additionally, the stability of the catalyst during the dehydrogenation/regeneration/purification cycles was investigated.

*Keywords:* vanadium-based catalysts, SBA-15, dehydrogenation with  $CO_2$ , propene

\* Mgr inż. Kamila Zeńczak, dr inż. Piotr Michorczyk, prof. dr hab. inż. Jan Ogonowski, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Od wielu lat prowadzone są badania nad zastąpieniem stosowanego w praktyce przemysłowej procesu odwodornienia alkanów nowym procesem, który byłby pozbawiony ograniczeń termodynamicznych. Jako obiecującą alternatywę uważa się utleniające odwodornienie (ODH), które w porównaniu do konwencjonalnej metody odwodornienia nieutleniającego (DH), wykazuje szereg zalet. Proces ODH jest egzotermiczny, a co za tym idzie, korzystniejszy termodynamicznie. Ponadto temperatura reakcji jest niższa, dzięki czemu czas pracy katalizatora jest wydłużony. Zapobiega to również tworzeniu się koksu, a kraking termiczny cięższych olefin jest ograniczony.

Interesującym procesem jest również odwodornienie propanu w obecności  $\text{CO}_2$ . Pozytywny efekt wynikający z zastosowania ditlenku węgla na wydajność do propenu tłumaczony jest udziałem  $\text{CO}_2$  w reakcji bezpośredniego utleniania propanu do propenu ( $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ). Ponadto  $\text{CO}_2$  uczestniczy w konsumpcji powstającego wodoru – reakcja RWGS (*Reverse Water-Gas Shift*):  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , a także zgazowuje depozyt węglowy (reakcja Boudouarda), dzięki czemu szybkość dezaktywacji katalizatorów zmniejsza się.

Ważnym zagadnieniem ww. procesach jest dobór odpowiedniego katalizatora, który charakteryzuje się wysoką selektywnością, aktywnością i stabilnością. Obiecującymi układami katalitycznymi w procesach odwodornienia i utleniającego odwodornienia są katalizatory chromowe [1–3], galowe [4], indowe [5, 6] i wanadowe [7–9].

Zasadniczą zaletą katalizatorów wanadowych jest wysoka selektywność tego typu układów, którą najczęściej wiąże się z obecnością zdyspergowanych monomerycznych tetraedrów  $\text{V}^{+5}$ . Obecność tego typu form w katalizatorze zależy między innymi od całkowitej zawartości wanadu, warunków preparatyki i rodzaju prekursora wanadowego. Ważne są również właściwości nośnika, a w szczególności jego powierzchnia właściwa determinująca dyspersję składnika aktywnego. W wielu pracach dowiedziono, że zastąpienie tradycyjnych nośników nowymi mezoporowatymi nośnikami o silnie rozwiniętych powierzchniach właściwych wpływa na zwiększenie dyspersji wanadu, co przekłada się na poprawę właściwości katalitycznych [10, 11].

Celem niniejszej pracy jest zbadanie aktywności i stabilności pracy katalizatora wanadowego osadzonego na mezoporowatej krzemionce typu SBA-15 ( $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ ) w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności ditlenku węgla.

## 2. Metodyka badań

### 2.1. Preparatyka katalizatorów

Syntezę mezoporowatej matrycy typu SBA-15 prowadzono w środowisku kwaśnym używając kopolimeru blokowego Pluronic P123 (Aldrich) jako szablonu kształtotwórczego, z kolei jako źródło krzemu zastosowano ortokrzemianu tetraetylu (TEOS, 98% Aldrich) – zgodnie z procedurą opisaną w pracy [12]. W typowym postępowaniu mieszano  $60 \text{ cm}^3$  wody destylowanej ze  $120 \text{ g}$  2M kwasu solnego (35–38% Chempur) i  $8 \text{ g}$  Pluronic'u P123. Kiedy roztwór stał się transparentny, wkroplono  $18,2 \text{ cm}^3$  TEOS. Po wprowadzeniu źródła krzemu mieszaninę ogrzewano w naczyniu polipropylenowym w temperaturze  $90^\circ\text{C}$  przez

20 h. Następnie powstały osad odsączono na lejku Büchnera i suszono (bez przemywania) w temperaturze pokojowej przez 24 h. Kalcynację przeprowadzono w strumieniu powietrza, ogrzewając syntezowany materiał od temperatury pokojowej do 550°C z szybkością 1°C/min, izotermicznie przez 10 h.

Katalizator wanadowy otrzymano metodą impregnacji pierwszej wilgotności. Metawanadan amonu ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) – źródło wanadu, rozpuszczono w wodnym roztworze kwasu winowego. Stężenie roztworów dobrano tak, aby zawartość wanadu po kalcynacji wynosiła 10% mas. Nośnik zaimpregnowano przygotowanym roztworem. Następnie katalizator suszono przez 24 h w temperaturze pokojowej i kalcynowano w temperaturze 550°C przez 6 h w strumieniu powietrza.

## 2.2. Badania katalityczne

Odwodornienie propanu (Linde, 99,6 vol. %) do propenu w obecności  $\text{CO}_2$  (Linde, 99,96 vol. %) prowadzono metodą ciągłą w kwarcowym reaktorze przepływowym zaopatrzonym w termoparę sterującą umieszczoną współosiowo wewnątrz złoża katalizatora. Każdorazowo masa katalizatora użytego do testu katalitycznego wynosiła 200 mg, a uziarnienie –  $\varnothing = 0,2\text{--}0,3$  mm. Proces realizowano w zakresie temperatur 550–650°C, pod ciśnieniem atmosferycznym. Całkowite objętościowe natężenie przepływu substratów wynosiło 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ ., przy czym stosunek objętościowy  $\text{He}:\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2$  wynosił 9:1:5. Katalizator przed analizą odgazowywano przez 30 min. w atmosferze gazu inertnego, dzięki czemu możliwe było usunięcie wilgoci i powietrza. Otrzymane produkty analizowano na chromatografie gazowym Agilent 6890N wyposażonym w układ dwóch kolumn i katarometr. Kolumna pakowana wypełniona sitami molekularnymi 13X (3 m × 3 mm) posłużyła do analizy  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}$ , zaś druga – wypełniona polimerycznym wypełnieniem Haysep (3 m × 3 mm) – posłużyła do rozdzielania  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.3. Badania właściwości tekstury katalizatora

Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla badanych katalizatorów wyznaczono w temperaturze –196°C za pomocą aparatury adsorpcyjnej Micromeritics ASAP 2020. Przed pomiarem próbki odgazowano w temperaturze 250°C przez 9 h. Powierzchnię właściwą  $S_{\text{BET}}$  katalizatorów wyznaczono w oparciu o metodę BET, natomiast średnią wartość średnicy porów  $D_{\text{BJH}}$  metodą BJH. Całkowitą objętość porów  $V_p$  wyznaczono przy ciśnieniu względnym  $p/p_o = 0,98$ .

Pomiary masy depozytów węglowych na powierzchni katalizatorów  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$  wykonano analizatorem CHN firmy Perkin Elmer 2400.

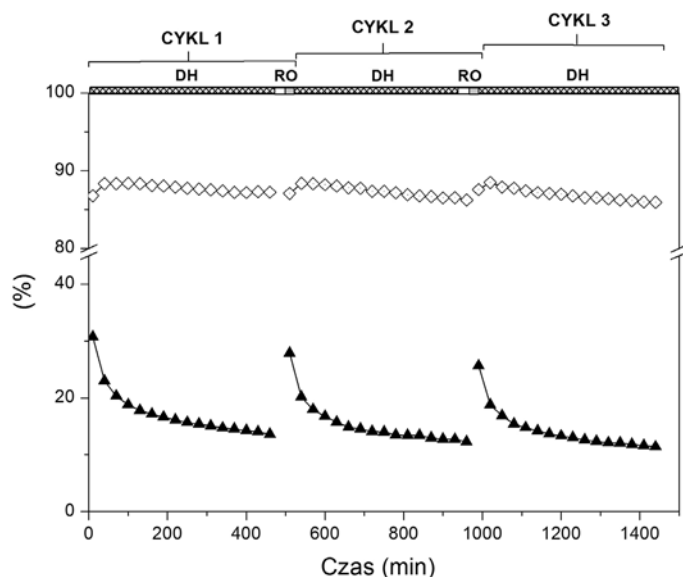
## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Aktywność katalityczna

W pierwszym etapie badań analizowano zachowanie się katalizatora  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$  w trakcie trzech cykli pracy–regeneracji–oczyszczania. Na rysunku 1 zilustrowano zmianę stopnia konwersji propanu oraz selektywności do propenu w toku trzech kolejnych etapów

procesu odbywających się po uprzedniej regeneracji powietrzem w temperaturze 600°C. Stopień konwersji propanu we wszystkich cyklach wykazuje tendencję malejącą. W cyklu I stopień konwersji wynosi 30% i maleje do ok. 13% po 460 minutach prowadzenia procesu. Obniżenie się stopnia konwersji w trakcie każdego etapu odwodornienia jest wynikiem powstawania depozytu węglowego, który wpływa na dezaktywację katalizatora. Regeneracja katalizatorów powietrzem pozwala częściowo odzyskać aktywność, jednakże niecałkowicie. Zestawiając początkowe stopnie konwersji każdego z etapów, można zauważyć sukcesywne obniżanie początkowego stopnia konwersji z 30% w cyklu I do 28% w cyklu II. Analogicznie w cyklu III katalizator traci stopniowo aktywność. Fakt ten świadczy o tym, iż przyczyną dezaktywacji katalizatora nie jest wyłącznie odkładanie się depozytu węglowego na powierzchni kontaktu. W niewielkim stopniu zachodzi również dezaktywacja nieodwracalna, którą nie można usunąć poprzez regenerację w strumieniu powietrza. Jest ona prawdopodobnie związana z częściową destrukcją struktury mezoporowatej w trakcie procesu w temperaturze 600°C.

Selektywność do propenu także ulega zmianom podczas kolejnych cykli pracy katalizatora (rys. 1). W cyklu I, początkowo selektywność osiąga wartość 86,7% i rośnie do 88,8%, po czym zmniejsza się w czasie. Natomiast w cyklu II obserwuje się obniżenie selektywności z 88,5% do 86,6%. Cykl III przebiega z wahaniami, niemniej w każdym z cykli można dostrzec tendencję malejącą.

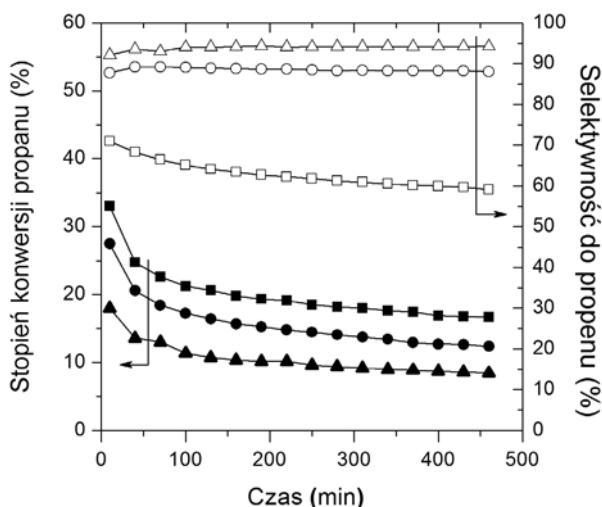


Rys. 1. Zmiana stopnia konwersji propanu oraz selektywności do propenu w cyklach pracy-regeneracji na katalizatorze  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ . Pełne symbole: stopień konwersji propanu, puste symbole: selektywność do propenu (DH – odwodornienie z  $\text{CO}_2$ , R – regeneracja w strumieniu powietrza, O – oczyszczanie)

Fig. 1. Variation of propane conversion and selectivity to propene in three consecutive cycles for  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$  catalyst. Solid symbols: propane conversion, empty symbols: selectivity to propene (DH – dehydrogenation of propane, R – regeneration by air, O – purification by helium)

Podsumowując, katalizator  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$  w trakcie procesów odwodornienia ulega zarówno dezaktywacji odwracalnej, jak i nieodwracalnej. Dezaktywacja odwracalna jest wynikiem odkładania się depozytu węglowego, która może być łatwo usunięta przez krótką (15 minutową) regenerację w strumieniu powietrza. Z kolei nieodwracalna dezaktywacja jest przypuszczalnie spowodowana przemianami strukturalnymi katalizatora, które są konsekwencją prowadzenia procesu w wysokiej temperaturze oraz obecności pary wodnej (jeden z produktów reakcji). Podobne zmiany zauważono również w przypadku katalizatora, w którym chrom (składnik aktywny) był osadzony na innym mezoporowatym nośniku, MCM-41 [13]. Może to być spowodowane mniejszą stabilnością hydrotermalną mezoporowatych nośników w porównaniu do nośników komercyjnych.

W kolejnym etapie przebadano wpływ temperatury, w jakiej prowadzony jest proces odwodornienia propanu do propenu. Na rysunku 2 przedstawiono zmianę stopnia konwersji propanu w trzech różnych temperaturach ( $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$ ).



Rys. 2. Zmiana stopnia konwersji propanu oraz selektywności do propenu w zależności od temperatury w funkcji czasu dla katalizatora  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ . Pełne symbole: stopień konwersji propanu, puste symbole: selektywność do propenu – ▲/△– $550^\circ\text{C}$ , ●/○– $600^\circ\text{C}$ , ■/□– $650^\circ\text{C}$

Fig. 2. Variation of propane conversion and selectivity to propene with temperature and process duration for  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$  catalyst. Solid symbols: propane conversion, empty symbols: selectivity to propene – ▲/△– $550^\circ\text{C}$ , ●/○– $600^\circ\text{C}$ , ■/□– $650^\circ\text{C}$

Można zauważyć, iż stopień konwersji w funkcji każdej z temperatur zmniejsza się wraz z upływem czasu: dla temperatury  $550^\circ\text{C}$  (17%–8%), dla  $600^\circ\text{C}$  (27%–13%) oraz dla  $650^\circ\text{C}$  (33%–16%). Jak wspomniano wcześniej, zmniejszenie stopnia konwersji propanu w funkcji czasu jest rezultatem tworzenia się depozytu węglowego na powierzchni kontaktu. Z danych literaturowych wynika, że masa depozytu węglowego rośnie wraz ze wzrostem temperatury, co z kolei przekłada się na zwiększoną szybkość dezaktywacji. Tę samą zależność obserwuje się w badanym przypadku. W temperaturze  $550^\circ\text{C}$  masa depozytu węglowego wynosi

$5,33 \text{ mgC} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{kat}}$  w  $600^\circ\text{C}$  –  $11,44 \text{ mgC} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{kat}}$ , a w  $650^\circ\text{C}$  –  $14,71 \text{ mgC} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{kat}}$ . Temperatura w jakiej prowadzony jest proces ma również istotny wpływ na zmianę selektywności do propenu w czasie. W temperaturach  $550^\circ\text{C}$  i  $600^\circ\text{C}$  zmiana selektywności przebiega praktycznie liniowo – w granicach 95%–87%, natomiast w temperaturze  $650^\circ\text{C}$  selektywność do propenu zmniejsza się z 70% po 10 minutach do 60% po 460 minutach.

### 3.2. Analiza właściwości tekstury katalizatora

Na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu wyznaczono porowatość i powierzchnie właściwe czystego nośnika typu SBA-15 oraz katalizatora  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$  (10 % mas. V) przed i po procesie, a także po trzech następujących po sobie cyklach (tabela 1).

Tabela 1

Właściwości tekstury katalizatorów  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$

Katalizator	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	$D_{\text{BJH}}$ [nm]	$V^p$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ]
SBA-15	750	5,1	0,89
$\text{VO}_x/\text{SBA-15}^a$	413	5,9	0,61
$\text{VO}_x/\text{SBA-15}^b$	350	6,9	0,58
$\text{VO}_x/\text{SBA-15}^c$	160	10,7	0,39

<sup>a</sup> – przed procesem, <sup>b</sup> – po procesie, <sup>c</sup> – po trzech cyklach.

Warunki procesu: Temperatura  $T = 600^\circ\text{C}$ , ciśnienie atmosferyczne. Całkowite objętościowe natężenie przepływu substratów  $V_{\text{cat}} = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$ , przy czym stosunek objętościowy  $\text{He}:\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2$  wynosił 9:1:5. Czas trwania procesu: 220 min.

Zarówno powierzchnia właściwa, jak i całkowita objętość porów zmniejszają się po przeprowadzonym procesie, podczas gdy średnia wartość średnicy porów rośnie. Wyniki te dowodzą częściowej degradacji struktury porowatej katalizatora, co, jak wspomniano wcześniej, może być przyczyną częściowej nieodwracalnej dezaktywacji katalizatora.

## 4. Wnioski

Głównym powodem dezaktywacji katalizatorów  $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$  są zmiany strukturalne nośnika oraz powstawanie depozytu węglowego, który ogranicza dostęp reagentom do centrów aktywnych. Depozyt węglowy można usunąć, regenerując katalizator w strumieniu powietrza. Wykazano, że w trakcie trzech cykli procesu katalizator ulega niewielkiej dezaktywacji nieodwracalnej.

## Literatura

- [1] Botavina M., Martra G., Agafonov Y., Gaidai N., Nekrasov N., Trushin D., Coluccia S., Lapidus A., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2008, 347, 126-132.
- [2] Michorczyk P., Ogonowski J., Kuśtrowski P., Chmielarz L., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2008, 349, 62-69.
- [3] Michorczyk P., Ogonowski J., Niemczyk M., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 374, 142-149.
- [4] Michorczyk P., Ogonowski J., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2003, 78, 41-47.
- [5] Chen M., Xu J., Cao Y., He H.-Y., Fan K.-N., Zhuang J.-H., *J. Catal.*, 2010, 272, 101-108.
- [6] Chen M., Xu J., Liu Y.-M., Cao Y., He H.-Y., Zhuang J.-H., *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 377, 35-41.
- [7] Nakagawa K., Kajita C., Ikenaga N., Nishitani-Gamo M., Ando T., Suzuki T., *Catal. Today*, 2003, 84, 149-157.
- [8] Takahara I., Saito M., Inaba M., Murata K., *Catal. Lett.*, 2005, 102, 201-205.
- [9] Ogonowski J., Skrzyńska E., *Catal. Lett.*, 2008, 124, 52-58.
- [10] Arena F., Frusteri F., Parmaliana A., *Catal. Lett.*, 1999, 60, 59-63.
- [11] Weckhuysen B.M., Keller D.E., *Catal. Today*, 2003, 78, 25-46.
- [12] Zeńczak K., Michorczyk P., Rachwalik R., Ogonowski J., *Czasopismo Techniczne*, z. 1-Ch/2010, 353-360.
- [13] Xu B., Zheng B., Hua W., Yue Y., Gao Z., *J. Catal.*, 2006, 239, 470-477.