

PIOTR MICHORCZYK, JAN OGWONOWSKI, KRZYSZTOF WOJCIESZAK\*

## ODWODORNIE NIE PROPANU W OBECNOŚCI CO<sub>2</sub> – DEZAKTYWACJA ODWRACALNA I NIEODWRACALNA KATALIZATORA Cr-O/MCM-41

### DEHYDROGENATION OF PROPANE IN THE PRESENCE OF CO<sub>2</sub> – REVERSIBLE AND IRREVERSIBLE DEACTIVATION OF Cr-O/MCM-41 CATALYST

#### Streszczenie

Zbadano zmianę aktywności katalizatora Cr-O/MCM-41 w procesie odwodornienia propanu do propenu z CO<sub>2</sub> w kolejnych cyklach proces/regeneracja. Po przeprowadzeniu czterech cykli stwierdzono, że katalizator ulega dwóm typom dezaktywacji: odwracalnej i nieodwracalnej. Odwracalna dezaktywacja związana jest głównie z powstawaniem depozytu węglowego i może być łatwo usunięta poprzez regenerację w strumieniu powietrza, natomiast nieodwracalna dezaktywacja jest przypuszczalnie wynikiem spiekania.

*Słowa kluczowe:* odwodornienie z CO<sub>2</sub>, propen, tlenkowe katalizatory chromowe

#### Abstract

The catalytic performance of Cr-O/MCM-41 catalyst in the dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub> was investigated in consecutive process/regeneration cycles. After four reaction/regeneration cycles two different deactivation types are observed: reversible and irreversible. The first is caused mainly by the coke deposition and it can be easily avoid by the oxidative regeneration of the catalyst by air. In a contrast, irreversible deactivation is probably due to reductive transformation.

*Keywords:* dehydrogenation with CO<sub>2</sub>, propene, chromium oxide based catalysts

\* Dr inż. Piotr Michorczyk, prof. dr hab. inż. Jan Ogonowski, mgr inż. Krzysztof Wojcieszak, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Odwodornienie propanu w obecności CO<sub>2</sub> stanowi alternatywę dla tradycyjnego nieutleniającego odwodornienia. W nowym procesie propen jest otrzymywany z większą wydajnością. Zaletą tego procesu jest również zagospodarowanie odpadowego CO<sub>2</sub>, który w warunkach reakcji jest redukowany do znacznie bardziej reaktywnego, a przez to mającego szersze zastosowanie w przemyśle CO.

Prace badawcze dotyczące doboru właściwego katalizatora dla procesu odwodornienia w obecności CO<sub>2</sub> wskazują, że największą aktywnością katalityczną charakteryzują się układy chromowe naniesione na krzemionkowe matryce mezoporowate (np. MCM-41, SBA-15, MSU-x) [1–4]. Aktywność tych układów jest związana głównie ze stopniem dyspersji chromu na powierzchni nośnika. Jak wykazano w pracy [5], dużą aktywnością w reakcji odwodornienia lekkich alkanów charakteryzują się koordynacyjnie niewysyczone, zdyspergowane jony Cr<sup>3+</sup>, których zawartość w katalizatorze jest pochodną m.in. powierzchni właściwej nośnika. Im jest ona większa, tym większą można uzyskać zawartość zdyspergowanych form chromowych, a tym samym większą aktywność katalizatora. Stąd też wynika użyteczność mezoporowatych nośników krzemionkowych, których powierzchnia właściwa jest 3–4-krotnie większa niż tradycyjnych krzemionek, co pozwala na uzyskanie dużego stopnia dyspersji składnika aktywnego przy jego znacznie większej zawartości niż w wypadku tradycyjnego nośnika SiO<sub>2</sub>.

Weześniejsze nasze prace wskazują, że maksymalną aktywnością katalityczną charakteryzują się układy zawierające ok. 7% mas. Cr [3]. Niniejszy artykuł poświęcono badaniom stabilności pracy katalizatora o optymalnej zawartości chromu. Przebadano zmianę aktywności katalizatora Cr-O/MCM-41 w kolejno następujących po sobie cyklach procesu odwodornienia propanu z CO<sub>2</sub>, a następnie regeneracji zużytego katalizatora powietrzem.

## 2. Metodyka badań

### 2.1. Preparatyka katalizatorów

Tlenkowy katalizator chromowy otrzymano metodą impregnacji, używając wodnego roztworu Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> o tak dobranym stężeniu, że po wysuszeniu i kalcynacji zawartość naniesionego tlenku w przeliczeniu na metal wynosiła 0,53 mmol Cr/g<sub>kat</sub>. Każdorazowo 3 g nośnika (MCM-41) impregnowano 12,6 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu odpowiedniego prekursora. Tak otrzymane materiały suszono w temperaturze 373 K przez 3 h i kalcynowano w temperaturze 823 K przez 6 h w atmosferze powietrza. Z uzyskanych kalcynowanych materiałów uformowano pastylki, które następnie rozdrobniono do frakcji 0,2–0,3 mm.

### 2.2. Testy katalityczne

Badania prowadzono metodą ciągłą w mikroreaktorze przepływowym w temperaturze 823 K [6]. Całkowite objętościowe natężenie przepływu gazów (CO<sub>2</sub> i C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) wynosiło 30 cm<sup>3</sup>/min, przy molowym stosunku substratów CO<sub>2</sub>(Ar):C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 5:1; masa katalizatora każdorazowo wynosiła 500 mg. Produkty analizowano on-line za pomocą dwóch chromatografów gazowych. Na chromatografie wyposażonym w detektor TCD i kolumnę wypeł-

nioną Craboxanem 1000 analizowano: CO, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>. Natomiast na chromatografie wyposażonym w detektor FID oraz kolumnę wypełnioną Porapakem Q analizowano węglowodory. Stopień konwersji propanu i ditlenku węgla, wydajność propenu oraz selektywność do węglowodorów powstających w procesie obliczono na podstawie bilansu węgla, opierając się na równaniu zamieszczonym w pracy [3].

Masy depozytów węglowych odkładających się na powierzchni katalizatorów obliczano na bazie analizy chromatograficznej ditlenku węgla i tlenku węgla powstających w trakcie regeneracji katalizatorów powietrzem po 3 h prowadzenia procesów.

### 2.3. Badania temperaturowo-programowanej redukcji (TPR-H<sub>2</sub>)

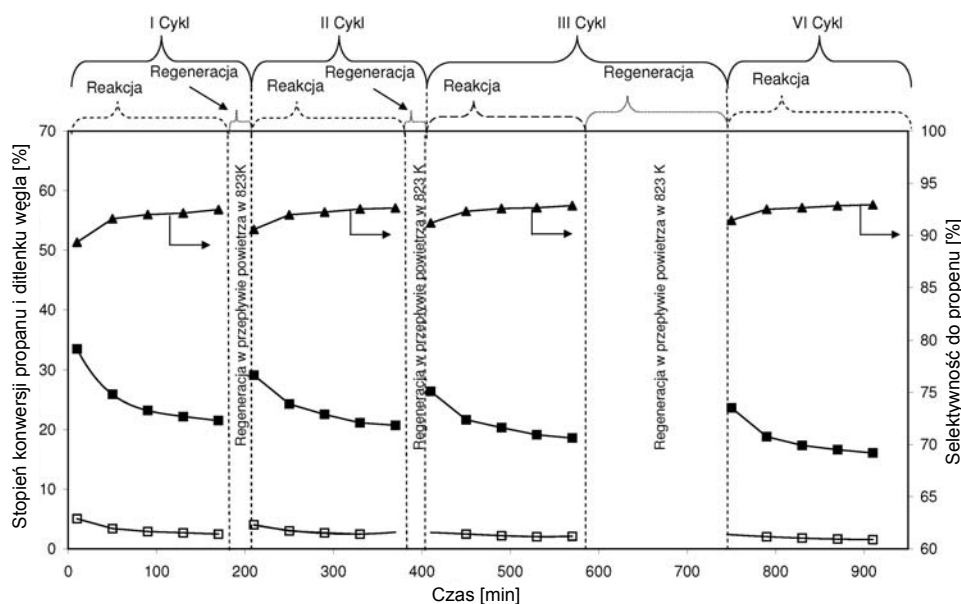
Badania TPR-H<sub>2</sub> prowadzono w mikroreaktorze kwarcowym, stosując mieszanekę 10% obj. wodoru w argonie ( $V_{\text{cat}} = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Narost temperatury i masa próbki katalizatora wynosiły – odpowiednio – 10 K/min i 100 mg. Konsumpcję wodoru w strumieniu gazu przepływającego (H<sub>2</sub>/Ar) analizowano za pomocą detektora TCD. Redukcję prowadzono do temperatury 873 K. Każdorazowo przed przystąpieniem do redukcji katalizator Cr-O/MCM-41 odgazowano za pomocą strumienia suchego argonu w temperaturze 823 K ( $t = 0,5 \text{ h}$ ,  $V_{\text{Ar}} = 30 \text{ cm}^3/\text{min}$ ).

## 3. Wyniki i dyskusja

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki uzyskane w czterech cyklach pracy katalizatora Cr-O/MCM-41 (proces/regeneracja powietrzem) w temperaturze 823 K. W każdym cyklu, w etapie procesu odwodornienia propanu w obecności ditlenku węgla katalizator ulega dezaktywacji. Zarówno stopień konwersji propanu, jak i ditlenku węgla stopniowo zmniejszają się w funkcji czasu prowadzenia procesu. Głównym powodem dezaktywacji katalizatora w tym etapie jest odkładanie się depozytu węglowego na jego powierzchni. Odwrotnie zmienia się selektywność do propenu, która rośnie stopniowo od wartości 91% do 94% w trakcie każdego z czterech etapów procesu. Ten efekt można z kolei tłumaczyć większą reaktywnością powstających w wyniku odwodornienia produktów (propenu i wodoru), które łatwiej wchodzi w reakcje następcze (np. wodór w reakcje hydrokrakingu propanu). Ponieważ w początkowym etapie stopień przereagowania substratów do opisanych produktów jest największy, to największy jest również udział reakcji ubocznych. W miarę dezaktywacji katalizatora zmniejsza się stopień przereagowania, w efekcie zmniejsza się też stężenie reaktywnych produktów w strefie reakcji, co ogranicza przebieg następczych reakcji. Stąd też selektywność rośnie, gdy zmniejsza się aktywność katalizatora.

Po każdym etapie odwodornienia propanu z CO<sub>2</sub> przeprowadzono regenerację katalizatora w strumieniu suchego powietrza. Zabieg ten miał na celu usunięcie depozytu węglowego z powierzchni katalizatora, powstałego na etapie procesu oraz reutlenienie zredukowanego przez węglowodory chromu. Wiadomo, że w wypadku katalizatorów chromowych na nośnikach ditlen utlenia częściowo jony chromowe z Cr<sup>3+</sup> na wyższe stopnie utlenienia, Cr<sup>5+</sup>/Cr<sup>6+</sup>. W odniesieniu do utlenionego katalizatora chromowego na nośnikach krzemionkowych powstają głównie mono- i polichromiany, które współistnieją z formami Cr<sup>3+</sup> o różnym stopniu polimeryzacji oraz obecnym w śladowych ilościach Cr<sup>5+</sup> [7]. Formy redukowalne ulegają w początkowym etapie procesu odwodornienia ponownie

redukcji propanem do jonów  $\text{Cr}^{3+}$ , które – jak wspomniano – charakteryzują się dużą aktywnością w reakcji odwodornienia alkanów.



Rys. 1. Zmiana stopni konwersji propanu (■) i  $\text{CO}_2$  (□) oraz selektywności do propenu (▲) w procesie odwodornienia propanu z  $\text{CO}_2$ . Proces odwodornienia i regenerację prowadzono w temperaturze 823 K

Fig. 1. Variation of conversion of propane (■) and  $\text{CO}_2$  (□) as well as selectivity to propene in the dehydrogenation of propane with  $\text{CO}_2$ . The dehydrogenation and regeneration by air were carried out at 823 K

W tabeli 1 zestawiono masy depozytów węglowych, zmiany stopni konwersji propanu w każdym z cykli pracy katalizatora oraz zmiany początkowych stopni konwersji (po 10 min od startu) w kolejnych cyklach.

Tabela 1

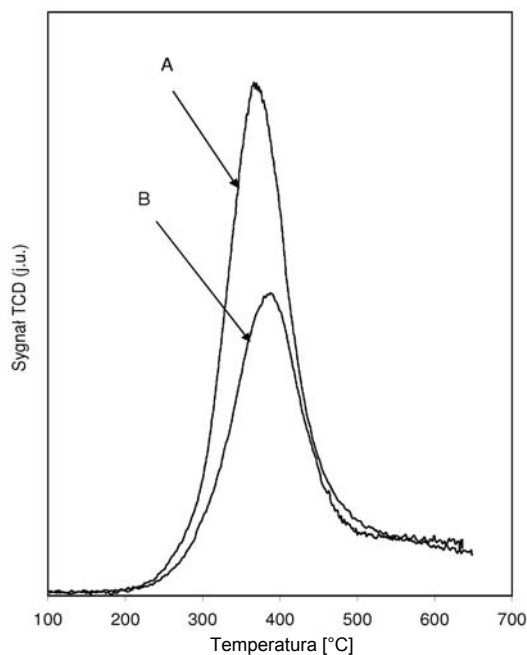
**Masy depozytów węglowych, zmiany stopni konwersji propanu w cyklu i pomiędzy początkowymi stopniami konwersji propanu w kolejnych cyklach**

Nr cyklu	Masa depozytu [mgC/g <sub>kat</sub> ]	Zmiana stopnia konwersji propanu w cyklu [%]	Zmiana stopnia konwersji propanu pomiędzy cyklami [%]
1	14	12,0	–
2	12	8,4	4,4
3	11	7,8	2,7
4	8	7,6	2,7

Można zauważyć, że masy depozytów zmniejszają się w kolejnych cyklach od wartości 14 mg C/g<sub>kat</sub> po pierwszym cyklu do 8 mg C/g<sub>kat</sub> w cyklu ostatnim. W takiej samej kolejności zmniejsza się różnica pomiędzy początkowym (po 10 min) i końcowym (po 180 min) stopniem konwersji w każdym z cykli.

Porównując początkowe stopnie konwersji propanu (trzecia kolumna w tab. 1) w poszczególnych cyklach, można zauważyć, że katalizator nie odzyskuje pierwotnej aktywności. Po każdym z czterech cykli katalizator stopniowo tracił aktywność. Tego niekorzystnego zjawiska nie zatrzymała nawet wydłużona do 3 h regeneracja w strumieniu powietrza po trzecim cyklu pracy. Świadczyć to może o zajściu nieodwracalnych przemian na powierzchni katalizatora.

W celu zweryfikowania tej hipotezy przeprowadzono badania temperaturowoprogramowanej redukcji wodorem. Badania te wykonano na świeżej próbce katalizatora Cr-O/MCM-41 oraz na próbce katalizatora zregenerowanego powietrzem, przez 3 h po ostatnim cyklu (rys. 2).



Rys. 2. Porównanie krzywych TPR-H<sub>2</sub> uzyskanych dla świeżego katalizatora (A) i katalizatora regenerowanego powietrzem po czwartym cyklu (B)

Fig. 2. A comparison of H<sub>2</sub>-TPR profiles for fresh (A) and regenerated (B) catalyst

Można stwierdzić, że po kilku godzinach prowadzenia procesu zmniejsza się liczba redukowalnych centrów obecnych na powierzchni katalizatora, o czym może świadczyć znacznie mniejsza powierzchnia pod krzywą TPR-H<sub>2</sub> dla katalizatora regenerowanego po czwartym cyklu. Mniejsza konsumpcja wodoru jest najprawdopodobniej wynikiem nieodwracalnych przemian fazowych. Przypuszczalnie w warunkach reakcji (relatywnie wysoka

temperatura oraz obecność reduktorów i pary wodnej) zachodzi spiekanie, które prowadzi do nieodwracalnej dezaktywacji katalizatora. W wyniku spiekania tworzy się m.in.  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , który jest trudno redukowalny i praktycznie nieaktywny katalitycznie. Nie jest również wykluczone, że nośnik ulega nieodwracalnej degradacji. Rozwiązanie tego problemu wymaga jednak dalszy badań, podobnie jak opracowanie metody zahamowania nieodwracalnej dezaktywacji.

#### 4. Wnioski

Katalizator na osnowie tlenku chromu naniesionego na mezoporowatą matrycę typu MCM-41 charakteryzuje się dużą aktywnością w procesie odwodornienia propanu do propenu w obecności  $\text{CO}_2$ . Stwierdzono, że w trakcie cykli odwodornienie/regeneracja katalizator ulega dwóm typom dezaktywacji: odwracalnej i nieodwracalnej. Dezaktywacja odwracalna jest związana głównie z powstawaniem depozytu, który blokuje dostęp reagentom do powierzchni katalizatora oraz z częściową redukcją katalizatora. Z kolei dezaktywacja nieodwracalna jest przypuszczalnie wynikiem przemian fazowych zachodzących na powierzchni nośnika. Najbardziej prawdopodobna wydaje się dyfuzja powierzchniowa chromu, która prowadzi do powstawania termodynamicznie trwałego i praktycznie nieaktywnego  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

#### Literatura

- [1] Zhang X., Yue Y., Gao Z., *Catal. Lett.*, **232**, 2005, 143.
- [2] Liu L., Li H., Hang Y., *Catal. Commun.*, **8**, 2007, 565.
- [3] Michorczyk P., Ogonowski J., Kuśtrowski P., Chmielarz L., *Appl. Catal. A: Gen.*, **349**, 2008, 62.
- [4] Takehira K., Ohishi Y., Shishido T., Kawabata T., Takaki K., Zhang Q., Wang Y., *J. Catal.*, **224**, 2004, 404.
- [5] De Rossi S., Casaletto M., Ferraris G., Cmino A., Minelli G., *Appl. Catal. A: Gen.*, **167**, 1998, 257.
- [6] Michorczyk P., praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 2005.
- [7] Weckhuysen B., Schoonheydt R., Jeng J., Wachs E., June Cho S., Ryoo R., Kijistra S., Poels E., *J. Am. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 1995, 3245.