

# WPLYW REDUKCJI MONOLITYCZNEGO KATALIZATORA 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NA JEGO AKTYWNOŚĆ I STABILNOŚĆ PRACY W UTLENIANIU METANU Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO KOPALŃ

Barbara KUCHARCZYK

Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wroclawska,  
ul. Wybrzeże S. Wyspiańskiego, Wrocław, barbara.kucharczyk@pwr.wroc.pl

## STRESZCZENIE

Katalizator 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wykazuje wysoką aktywność w utlenianiu metanu. Aktywność katalizatora poddanego redukcji wodorem jest wyższa od aktywności katalizatora w postaci utlenionej. Wygrzewanie tego katalizatora 24 h w temperaturach od 600°C do 800°C obniża jego aktywność na skutek spiekania krystalitów palladu. Przeprowadzenie redukcji katalizatora wodorem w temperaturze 200°C, po starzeniu 24 h w 700°C, podwyższa jego aktywność. Po 110 h utlenianiu 1% metanu w powietrzu na katalizatorze 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konwersja metanu obniża się ze 100% do 88%. Po redukcji katalizatora wodorem, jego aktywność podwyższa się do aktywności początkowej. Katalizatory palladowe wykazują wysoką aktywność w utlenianiu metanu i mogą być zastosowane do usuwania metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń.

### 1. Wstęp

Wydobyciu węgla kamiennego towarzyszy wydzielanie się metanu, który ze względów bezpieczeństwa musi być usuwany z kopalń z powietrzem wentylacyjnym. Roczne zasoby metanu w powietrzu wentylacyjnym polskich kopalń węgla kamiennego wynoszą około 580 mln m<sup>3</sup> [1]. Ze względów bezpieczeństwa stężenie metanu w powietrzu wentylacyjnym nie przekracza 0,75%. Niskie stężenie powoduje, że metan jest wykorzystany w niewielkim stopniu i najczęściej odprowadza się go do atmosfery. W ostatnich latach obserwuje się coraz wyraźniejsze zmiany klimatu wywołane przez globalne ocieplenie. Głównym czynnikiem powodującym efekt cieplarniany jest zbyt wysokie stężenie w atmosferze tzw. gazów cieplarnianych, do których zalicza się ditlenek węgla, metan i inne węglowodory, tlenki azotu, freony, a także inne związki o mniejszym znaczeniu [2]. Dla celów statystycznych i porównawczych, emisja każdego składnika gazów cieplarnianych jest przeliczana i wyrażana w ilościach równoważnych emisji ditlenku węgla. O wartości przelicznika dla danego gazu decyduje skuteczność pochłaniania energii cieplnej wypromieniowywanej przez powierzchnię Ziemi oraz czas rozpadu cząsteczek gazu w górnych warstwach atmosfery. W tej ocenie metan, jako gaz cieplarniany, stanowi 23 razy większe zagrożenie niż ditlenek węgla. W ostatnich latach stężenie metanu w atmosferze stale rośnie. W 1990 r. wynosiło ono 1,7 ppm i, jak się szacuje, wzrośnie do około 4 ppm w 2050 r. [2]. Typowymi źródłami emisji metanu są wycieki z systemów transportu gazu, z instalacji przeróbki ropy naftowej i gazu ziemnego oraz z pokładów węgla kamiennego.

Najlepszą metodą oczyszczenia powietrza wentylacyjnego kopalń z metanu jest jego katalityczne spalanie. Wydzielone w procesie ciepło można wykorzystać do produkcji energii cieplnej lub elektrycznej. W spalaniu metanu wysoką aktywność wykazują katalizatory palladowe [3-16]. Ich aktywność zależy od zastosowanego prekursora palladu, warunków otrzymywania katalizatora, obróbki wstępnej oraz warunków prowadzenia reakcji. Na katalizatorze palladowym spalanie metanu zaczyna się w temperaturze 250-270°C a całkowite

spalenie mieszanki, zawierającej 1-2% metanu w powietrzu, zachodzi w temperaturze około 550°C. Wciąż prowadzi się prace nad wydłużeniem czasu pracy tego typu katalizatora np. przez modyfikację nośnika [3, 4]. Dąży się też do obniżenia temperatury, w której zachodzi całkowite spalanie metanu oraz do wyeliminowania produktów ubocznych spalania: tlenków azotu i monotlenku węgla. Jako prekursor palladu najczęściej stosuje się Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> [3-6]. Próbuje się też otrzymywać katalizatory palladowe z octanu palladu (II), propionianu palladu (II) i innych organicznych soli palladu rozpuszczanych w różnych rozpuszczalnikach [5, 6]. Rodzaj zastosowanego prekursora palladu wpływa na dyspersję i rodzaj palladu obecnego na powierzchni katalizatora Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6]. Przy zastosowaniu jako prekursora palladu octanu palladu (II), rozpuszczonego w toluenie, otrzymano wyższą dyspersję palladu, niż przy zastosowaniu Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> lub H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> i nie zmieniała się ona po starzeniu katalizatora 24 h w temperaturze 650°C [6]. Małe cząstki Pd (<5 nm) szybko całkowicie utleniały się do PdO i tylko on obecny był na powierzchni katalizatora. Przy mniejszej dyspersji palladu (Pd >15 nm) w katalizatorze obecny był pallad metaliczny, pokryty warstwą PdO [6].

Nie ma zgody co do tego jaka powinna być optymalna zawartość Pd w katalizatorze oraz czy aktywną formą palladu w utlenianiu metanu jest PdO [4, 7-9], metaliczny pallad [7, 10], czy też faza mieszana Pd/PdO<sub>x</sub> [8, 11]. Optymalna zawartość Pd na nośniku z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wynosi od 0,5% do 2%, wyższa jego zawartość prowadzi do obniżenia aktywności właściwej. Redukcja katalizatora Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie zmienia jego aktywności w utlenianiu metanu i uzyskuje się takie same konwersje metanu na katalizatorze utlenionym i zredukowanym [12]. Przy zastosowaniu jako nośnika katalizatora Ce<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub>, dopiero przy stężeniu Pd 2% mas. na powierzchni nośnika stwierdza się obecność krystalicznego PdO, który jest aktywny w utlenianiu metanu. Przy niższych stężeniach palladu na powierzchni nośnika stwierdzono obecność wysoko zdyspergowanego PdO, który nie wykazywał aktywności w utlenianiu metanu [13]. Stwierdzono, że przy takiej samej zawartości palladu katalizator otrzymywany przez częściowe utlenienie Pd<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wykazuje w utlenianiu metanu znacznie lepsze własności od katalizatora otrzymanego przez częściową redukcję PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, we wszystkich badanych temperaturach [14]. Katalizator o zawartości 0,2% mas. palladu na nośniku ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest bardzo aktywny, jeżeli nośnik po impregnacji azotanem palladu jest suszony przez 10 h w temperaturze 120°C. Kalcynacja tego katalizatora 3 h w temperaturze 500°C lub jego redukcja wodorem przez 3 h w temperaturze 400°C obniża jego aktywność [15]. Rodzaj aktywnej w utlenianiu metanu formy palladu zależy od warunków prowadzenia reakcji (ciśnienia parcjalnego tlenu, temperatury, składu mieszaniny reakcyjnej), decydującej czy w danych warunkach stabilny jest PdO czy Pd metaliczny, ponieważ PdO w katalizatorze może ulegać redukcji i ponownemu utlenieniu. W przypadku katalizatora palladowego na nośniku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w warunkach utleniania metanu (temperatura 300-500°C), stabilną formą palladu jest PdO. Ferrauto [7] podaje, że rozkład termiczny PdO na nośniku z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do metalicznego Pd<sup>0</sup> jest całkowity dopiero w temperaturze 850°C. Ponowne przejście Pd metalicznego w PdO zachodzi przy chłodzeniu katalizatora do temperatury niższej od 650°C. Węglowodory obecne w gazie mogą powodować redukcję PdO w znacznie niższej temperaturze, niż temperatura termicznego rozkładu PdO w powietrzu lub gazie obojętnym [16]. Stwierdzono, że przy zastosowaniu innego nośnika niż Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> temperatury rozkładu PdO do Pd metalicznego i jego ponownego utlenienia zmieniają się w zależności od rodzaju nośnika [4, 16]. PdO bez nośnika redukuje się do Pd<sup>0</sup> w temperaturze 810°C, na nośniku z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – w 795°C a na nośnikach La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub> w 800°C. Ponowne utlenienie Pd do PdO bez nośnika i na wymienionych nośnikach zachodzi w temperaturach 785°C, 690°C, 690°C, 755°C, 750°C i 800°C, odpowiednio [16].

W spalaniu metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń, ze względu na duże objętości spalanych gazów, korzystnie jest stosowanie katalizatorów monolitycznych o przekroju plastra miodu [17-18]. Do zalet takich katalizatorów należą: małe opory przepływu gazów przy ich wysokich prędkościach przepływu ( $>100\ 000\ \text{h}^{-1}$ ) i mały spadek ciśnienia gazów przepływających przez katalizator, dobry transport masy i ciepła, wysoka katalityczna wydajność na jednostkę masy fazy aktywnej, wysokie bezpieczeństwo pracy, łatwe oddzielenie katalizatora, duża stabilność termiczna i chemiczna [17-18]. W katalizatorach monolitycznych stosuje się nośniki monolityczne ceramiczne, np. z węgla, tlenku glinu, ditlenku krzemu, kordierytu, mulitu lub metaliczne wykonane z folii żaroodpornej. Ze względu na małą powierzchnię właściwą nośniki te pokrywa się warstwą pośrednią  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Jako nośnik monolitów metalicznych stosuje się folię żaroodporną o grubości 0,04-0,05 mm. Monolit otrzymuje się przez naprzemienne ułożenie wstęgi folii płaskiej i falistej, nadając mu odpowiedni kształt zewnętrzny np. walca czy prostopadłościanu. Po pokryciu nośnika lutem i wygrzaniu otrzymuje się sztywną konstrukcję [17].

W niniejszej pracy zastosowano do utleniania metanu katalizatory palladowe na monolitycznych nośnikach metalicznych. Celem badań było określenie wpływu redukcji katalizatora palladowego na jego aktywność i stabilność pracy w utlenianiu metanu.

## 2. Preparatyka i metodyka badań katalizatorów

W badanych katalizatorach zastosowano metaliczne nośniki monolityczne wykonane z folii żaroodpornej FeCrAl, o grubości 0,05 mm, zwiniętej w kształt walca o wysokości 70 mm i średnicy 26 mm. Nośnik miał przekrój plastra miodu z 112 kanałami, w kształcie trójkąta, na  $\text{cm}^2$ . Stosując metodę zol-żel powierzchnię nośnika pokryto warstwą pośrednią z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i wypalono przez 3 h w powietrzu w temperaturze  $400^\circ\text{C}$ . Zol wodorotlenku glinu przy nanoszeniu warstwy pośredniej żelowano przez dodatek wodorotlenku amonowego. Warstwę aktywną katalizatorów stanowił pallad наносzony przez impregnację nośnika w roztworze  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  o stężeniu 19,69% Pd z dodatkiem roztworu 0,15% zolu wodorotlenku glinu. Zawartość palladu w katalizatorach wynosiła 0,5-2% masy nośnika. Katalizator wypalano 3 h w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  w atmosferze powietrza.

Badania aktywności katalizatorów w utlenianiu metanu prowadzono w przepływowym reaktorze laboratoryjnym umieszczonym w piecu grzewczym z kontrolowanym narostem temperatury  $3^\circ/\text{min}$ . Na katalizatorach prowadzono utlenianie 1% lub 0,5% metanu w powietrzu przy obciążeniu katalizatorów  $5\ 800\ \text{h}^{-1}$ . Wpływ obciążenia katalizatora na utlenianie metanu badano w zakresie  $4\ 500\text{-}7\ 000\ \text{h}^{-1}$ . Przeprowadzono badania aktywności w utlenianiu metanu katalizatorów w postaci utlenionej oraz katalizatorów wstępnie zredukowanych wodorem przez 1 h w temperaturze  $200^\circ\text{C}$ . Redukcję prowadzono przepuszczając przez katalizator  $30\ \text{dm}^3/\text{h}$  wodoru. Ogrzewanie katalizatora i jego chłodzenie prowadzono w atmosferze wodoru od/do temperatury  $100^\circ\text{C}$ . Po redukcji katalizatorów przeprowadzono na nich badania utleniania 1% metanu w powietrzu. Do oznaczania stężenia metanu w mieszaninie gazów zastosowano analizator DP-27 firmy Nanosens.

W celu określenia przyczepności warstwy pośredniej i aktywnej do nośnika przy znacznych zmianach temperatury przeprowadzono badania odporności katalizatorów  $1,5\%\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $2\%\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  na szoki termiczne polegające na naprzemiennym ogrzewaniu próbek katalizatorów do temperatury  $1\ 000^\circ\text{C}$  i chłodzeniu do temperatury pokojowej. Wykonano po 4000 takich cykli i badano obniżenie masy próbki katalizatora co 500 cykli badań.

Powierzchnię właściwą BET ( $S_{\text{BET}}$ ), średnią wielkość porów i objętość porów zastosowanej warstwy pośredniej określano przez sorpcję azotu, w temperaturze ciekłego azotu, stosując aparat ASAP 2010C (Micromeritics, U.S.A).

Powierzchnie aktywną palladu i jego dyspersję wyznaczono na podstawie pomiarów chemisorpcji wodoru w temperaturze 100°C w zakresie ciśnień 120-250 mm Hg, aparatem ASAP 2010C (Micromeritics, U.S.A).

Pomiary rentgenowskie wykonano na dyfraktometrze proszkowym X'Pert Pro firmy PANalytical z miedzianym źródłem promieniowania  $K\alpha$ , o długości fali  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . Zastosowano geometrię odbiciową Bragga-Brentano. Pomiary wykonano w zakresie kątów  $2\theta$  od 10 do 120° z krokiem 0,02°.

Badania morfologii próbek wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Nova NanoSEM 230 firmy FEI. Badania składu (mikroanaliza rentgenowska – EDS) wykonano za pomocą spektrometru Pegasus XM4 firmy EDAX (z detektorem SDD Apollo 40), przy energii wiązki pierwotnej 20 keV. Dla wyeliminowania efektu ładowania próbki pokrywano warstewką bezpostaciowego węgla.

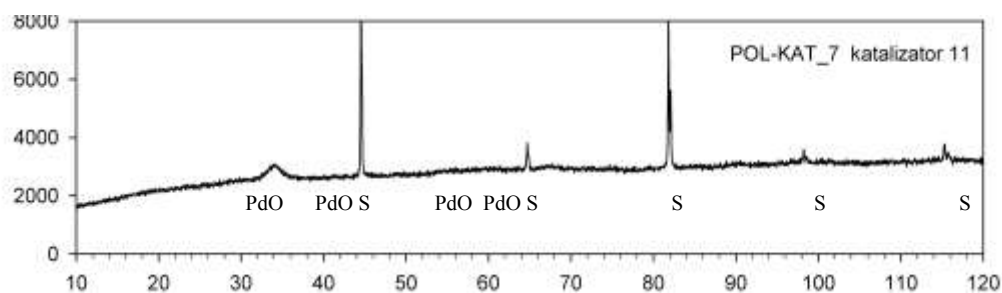
### 3. Wyniki badań i dyskusja

W celu zwiększenia powierzchni właściwej metaliczny nośnik monolityczny pokrywano warstwą pośrednią z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Stosowany, jako warstwa pośrednia, tlenek glinu miał powierzchnię właściwą 335,1  $\text{m}^2/\text{g}$ , całkowitą objętość porów 0,417  $\text{cm}^3/\text{g}$  i średnicę porów 4,98 nm. Ze wzrostem zawartości Pd w badanych katalizatorach od 0,5% do 2% obniża się dyspersja Pd z 14% do 2,4% i wzrastała wielkość krystalitów Pd z 0,8 nm do 46 nm (tabela 1).

Tabela 1. Dyspersja, powierzchnia właściwa Pd i wielkość krystalitów Pd

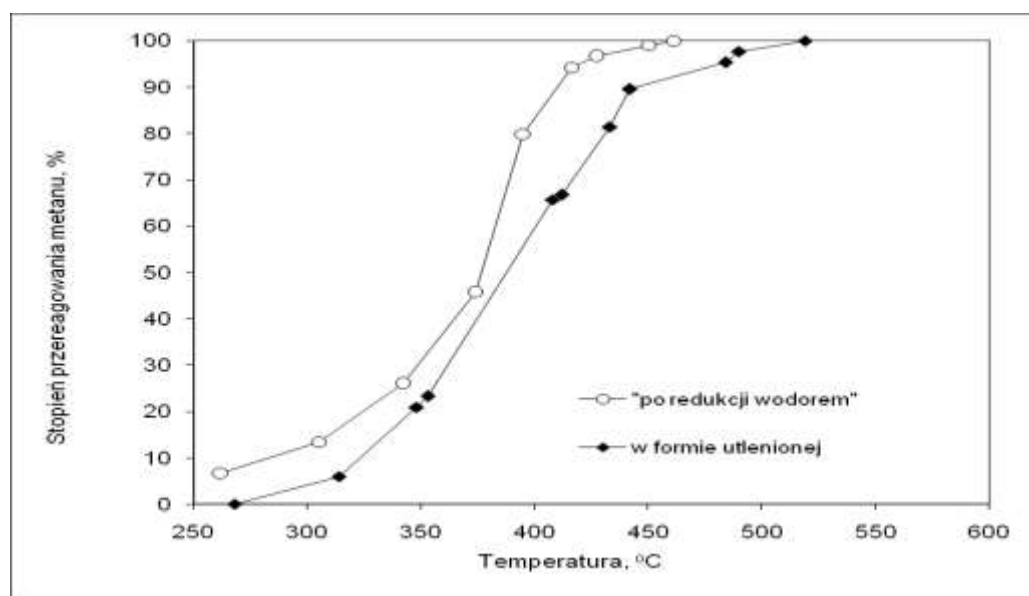
Katalizator	Dyspersja Pd %	Powierzchnia właściwa Pd $\text{m}^2/\text{g}$ próbki	Średnica ziaren palladu Nm
2%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,4	0,213	46
1,5%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,8	0,189	39
1%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	4,4	0,215	23
0,5%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	14,0	0,155	0,8

Badania XRD katalizatorów pokazały w widmach świeżych katalizatorów 1%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 1,5%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  obecność pików PdO i stali żaroodpornej (rys. 1).



Rys. 1. Widmo XRD katalizatorów 1,5%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

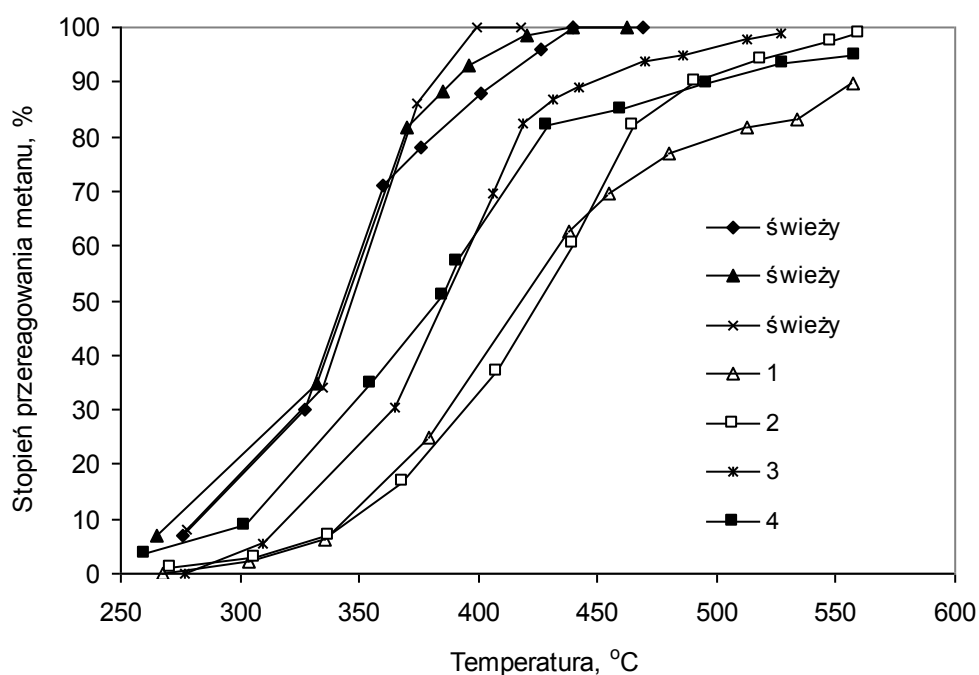
Wykonano badania aktywności katalizatorów monolitycznych zawierających od 0,5% do 2% palladu. Aktywność monolitycznych katalizatorów palladowych w utlenianiu metanu, wzrasta ze wzrostem zawartości Pd w katalizatorze od 1% do 2%. Katalizator zawierający 0,5% Pd, ze względu na najwyższą dyspersję palladu, wykazuje wyższą aktywność od katalizatora zawierającego 1% Pd. Najaktywniejszy w utlenianiu metanu katalizator 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poddano redukcji wodorem przez 1 h w temperaturze 200°C. Aktywność w utlenianiu 1% metanu w powietrzu katalizatora po redukcji jest wyższa od aktywności katalizatora w formie utlenionej (rys. 2). Jak podaje Ferrauto przy ogrzewaniu katalizatora palladowego w powietrzu, poniżej temperatury 750°C pallad występuje w postaci PdO. W temperaturze 750°C zaczyna się stopniowa redukcja PdO i w temperaturze 850°C na powierzchni katalizatora występuje tylko Pd metaliczny [7]. W warunkach w których prowadzono utlenianie metanu (250-550°C) Pd<sup>0</sup> powstały po redukcji powinien utleniać się do PdO. Prawdopodobnie zachodzi tylko powierzchniowe utlenianie Pd<sup>0</sup> i na powierzchni katalizatora występuje bardziej aktywna od PdO faza mieszana PdO<sub>x</sub>, pokrywający Pd<sup>0</sup> [8, 13]. Obecność PdO<sub>x</sub>/Pd<sup>0</sup> powoduje, że katalizator poddany redukcji wykazuje wyższą aktywność od katalizatora w formie utlenionej, w którym jak pokazują badania XRD obecny jest PdO.



Rys. 2. Porównanie aktywności katalizatora 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w formie utlenionej i po redukcji wodorem

W celu określenia odporności katalizatora 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na podwyższoną temperaturę, poddano go starzeniu przez 24 h w temperaturach 600°C, 700°C oraz 800°C. Po procesie starzenia przeprowadzono badania aktywności katalizatora i porównano ją z aktywnością katalizatora świeżego (rys. 3). Aktywność katalizatora 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po starzeniu 24 h w temperaturze 600°C obniża się i 99% przereagowania metanu uzyskano na nim w temperaturze 527°C, podczas gdy na katalizatorze świeżym 100% przereagowania metanu uzyskano w temperaturze 440°C. Podwyższanie temperatury starzenia katalizatora do 700°C oraz 800°C powoduje dalsze obniżenia aktywności katalizatora w utlenianiu metanu (rys. 3). Na katalizatorze starzonym w temperaturze 700°C, 99% przereagowania metanu uzyskano w temperaturze 560°C. Na katalizatorze starzonym w temperaturze 800°C, w temperaturze 560°C uzyskano 90% przereagowanie metanu. Katalizator 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie może pracować w temperaturach 700-800°C, gdyż w tych temperaturach zachodzi jego spiekanie. Jak widać na

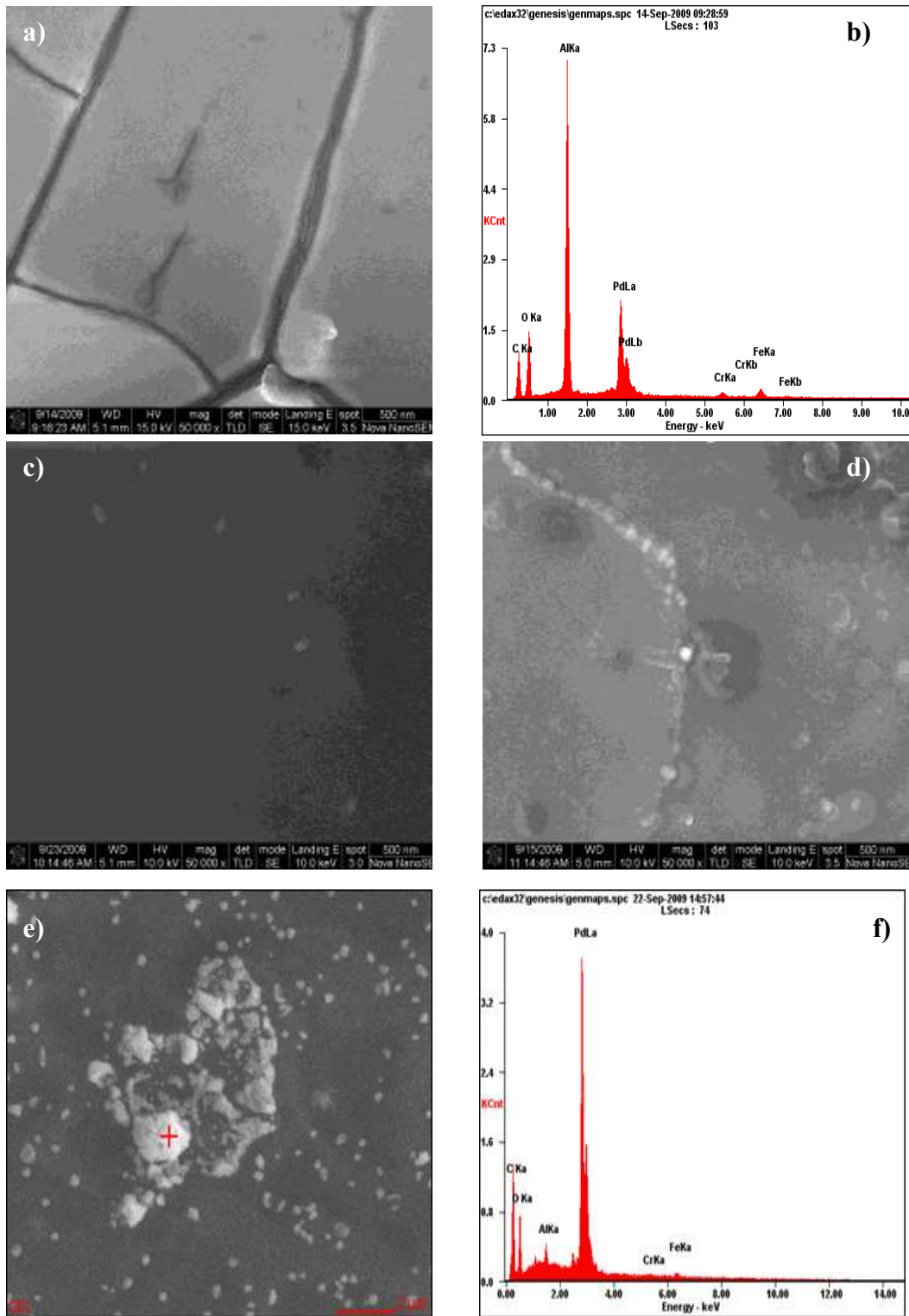
zdjęciach wykonanych mikroskopem skaningowym (SEM) ze wzrostem temperatury starzenia na powierzchni katalizatora pojawia się coraz większa ilość białych krystalitów, zawierających dużą ilość palladu (rys. 4), które nie są widoczne na powierzchni świeżego katalizatora. Mikroanaliza rentgenowska (EDS) zaznaczonego na powierzchni katalizatora białego krystalitu (rys. 4f) pokazuje, że zawiera on 38,95% at. palladu, 57,49% at. tlenu. i 3,56% at. glinu. Białe krystality widoczne na powierzchni katalizatora po starzeniu zawierają głównie PdO i niewielką ilość  $Al_2O_3$ . Wzrost ilości i wielkości tych krystalitów przy podwyższeniu temperatury starzenia katalizatora świadczy o coraz większym spiekaniu PdO, co powoduje obniżenie aktywności katalizatora 2%Pd/ $Al_2O_3$ .



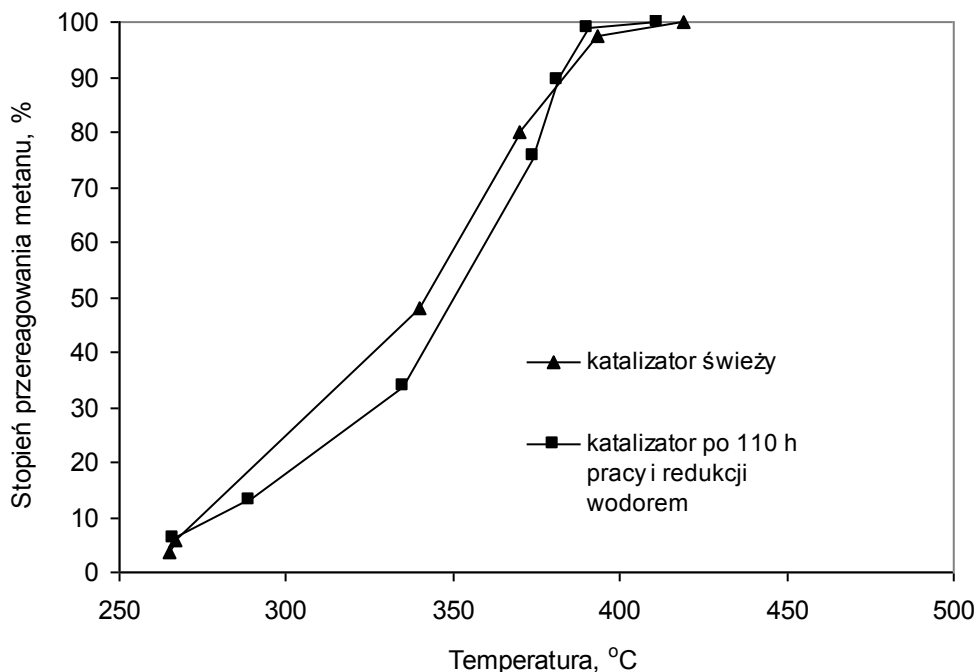
Rys. 3. Aktywności katalizatora 2%Pd/ $Al_2O_3$  świeżego i po starzeniu w temperaturach 800°C (1), 700°C (2), 600°C (3), po starzeniu w 700°C i redukcji wodorem (4)

Przeprowadzono próbę aktywacji katalizatora poddanego starzeniu 24 h w temperaturze 700°C przez redukcję wodorem 1 h w temperaturze 200°C. Badanie utleniania 1% metanu w powietrzu na katalizatorze po redukcji pokazuje na znaczny wzrost jego aktywności w utlenianiu metanu w temperaturach niższych od 430°C. W temperaturach wyższych następuje stopniowe obniżanie konwersji metanu i w temperaturze około 500°C aktywność katalizatorów po starzeniu oraz po starzeniu i redukcji zrównują się (rys. 3). Może to świadczyć o ponownym stopniowym utlenieniu palladu podczas pracy katalizatora prowadzącym do obniżenia aktywności.

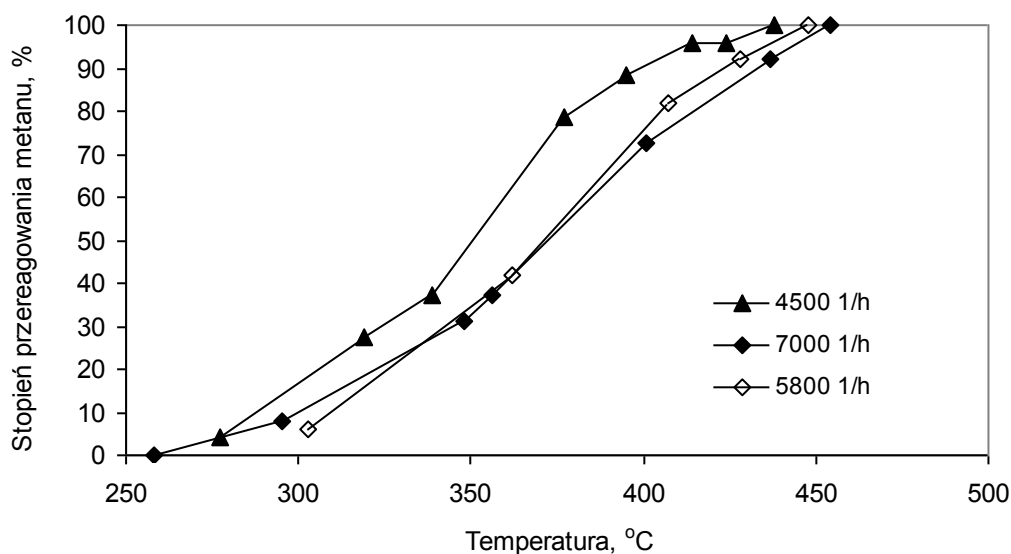
Na katalizatorze 2%Pd/ $Al_2O_3$  przeprowadzono trwające 110 h badania utleniania 1% metanu w powietrzu w temperaturze 415-420°C. Po 110 h pracy stopień przereagowania 1% metanu w powietrzu w temperaturze 420°C obniżył się z początkowych 100% do około 88%. Po przeprowadzeniu redukcji katalizatora 2%Pd/ $Al_2O_3$  po 110 h pracy wodorem, przez 1 h w temperaturze 200°C, aktywność katalizatora wzrasta. W temperaturach wyższych od 380°C aktywność katalizatora jest taka sama jak katalizatora świeżego. W temperaturach niższych na katalizatorze świeżym uzyskuje się trochę wyższą konwersję metanu (rys. 5).



Rys. 4. Powierzchnia katalizatora 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (powiększenie 50 000); świeżego (a) i po starzeniu w temperaturze 600°C (c), 700°C (d), 800°C (e). Mikroanaliza z powierzchni katalizatora świeżego (b) oraz z zaznaczonego punktu na powierzchni katalizatora po starzeniu w 800°C (f)



Rys. 5. Porównanie aktywności katalizatora 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> świeżego i po 110 h utleniania metanu po przeprowadzeniu redukcji katalizatora wodorem



Rys. 6. Zależność stopnia przereagowania metanu od obciążenia katalizatora 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przy utlenianiu 0,5% metanu w powietrzu

Przeprowadzone badania utleniania 1% metanu w powietrzu w zależności od obciążenia katalizatora 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazały, że wzrost obciążenia katalizatora z 5800 h<sup>-1</sup> do 7000 h<sup>-1</sup> nie powoduje w temperaturach niższych od 450°C obniżenia konwersji metanu. W temperaturach wyższych przy wzroście obciążenia katalizatora widoczne jest niewielkie obniżenie konwersji metanu. Przy usuwaniu metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń na katalizator wprowadza się duże objętości gazu o stężeniu metanu poniżej 0,75%. Dlatego przeprowadzono także badania utleniania 0,5% metanu w powietrzu przy obciążeniach 4500-



7000 h<sup>-1</sup>. Przy utlenianiu 0,5% metanu w powietrzu wzrost obciążenia katalizatora z 4500 h<sup>-1</sup> do 5800 h<sup>-1</sup> powoduje wyraźne obniżenie stopnia przereagowania metanu. Dalszy wzrost obciążenia do 7000 h<sup>-1</sup> w niewielkim stopniu zmienia konwersję metanu. Całkowite przereagowanie metanu (100% konwersji) uzyskano przy obciążeniu 4500 h<sup>-1</sup> w temperaturze 438°C a przy obciążeniach 5800 h<sup>-1</sup> i 7000 h<sup>-1</sup> w temperaturze około 450°C (rys. 6).

Badane katalizatory wykazały bardzo dobrą odporność na szoki termiczne. W katalizatorach obserwowano w trakcie badań niewielki wzrost masy, co świadczy o zachodzeniu procesów utleniania. Względne wzrosty masy badanych próbek katalizatorów są małe i po 4000 cyklach szoków termicznych wynoszą: 0,43% dla katalizatora 1,5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 0,9% dla katalizatora 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4. Wnioski

Aktywność katalizatorów palladowych wzrasta ze wzrostem zawartości palladu od 1% do 2% mas.

Redukcja katalizatora 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wodorem w temperaturze 200°C podwyższa jego aktywność.

Starzenie katalizatora 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24 h w temperaturach od 600°C do 800°C obniża jego aktywność, na skutek spiekania krystalitów palladu. Przeprowadzenie redukcji wodorem w temperaturze 200°C katalizatora po starzeniu 24 h w 700°C podwyższa jego aktywność.

Po 110 godzinach utleniania 1% metanu w powietrzu na katalizatorze 2%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przereagowanie metanu obniża się ze 100% do 88%. Redukcja katalizatora po pracy wodorem powoduje podwyższenie jego aktywności do aktywności początkowej.

Katalizatory palladowe wykazują wysoką aktywność w utlenianiu metanu przy wysokich obciążeniach katalizatora. Mogą być one zastosowane jako katalizatory do oczyszczania powietrza wentylacyjnego kopalń z metanu.

*Badania finansowano z programu Innowacyjna Gospodarka 2007-2013, Działanie 1.3 POIG, Poddziałanie 1.3.1, Projekt Nr POIG.01.03.01-00-072/08. Projekt jest współfinansowany przez Unię Europejską*

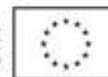


**INNOWACYJNA  
GOSPODARKA**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Politechnika Wroclawska

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI FUNDUSZ  
ROZWOJU REGIONALNEGO



#### Literatura

1. Raporty Roczne (1986-2007) o stanie podstawowych zagrożeń naturalnych i technicznych w górnictwie węgla kamiennego, GIG, Katowice 1986-2007.
2. Juda-Rezler K., Oddziaływanie zanieczyszczeń powietrza na środowisko, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.
3. Ciuparu D., Lyubovsky M. R., Altman E., Pfefferie L.D., Datye A.: Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts., Catal. Rev., 2002, vol. 44, 593.
4. Gelin P., Primet M.: Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, Appl. Catal. B, 2002, vol. 39, 1.

5. Kinnunen N.M., Suvanto M., Moreno M.A., Savimaki A., Kinnunen T.-J.J, Pakkanen T.A.: Methane oxidation on alumina supported palladium catalysts: Effect of Pd precursor and solvent, *Appl. Catal. A*, 2009, vol. 370, 78.
6. Roth D., Gelin P., Kaddouri A., Garbowski E., Primet M., Tena E.: Oxidation behaviour and catalytic properties of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the total oxidation of methane, *Catal. Today*, 2006, vol. 112, 134.
7. Farrauto R.J., Hobson M.C., Kennelly T., Waterman E.M.: Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane, *Appl. Catal.*, 1992, vol. 81, 227.
8. Burch R., Urbano F.J.: Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane, *Appl. Catal.*, 1995, vol. 124, 121.
9. Suhonen S., Valden M., Pessa M.: Characterization of alumina supported Pd catalysts modified by rare earth oxides using X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction: enhanced thermal stability of PdO in Nd/Pd catalysts, *Appl. Catal. A*, 2001, vol. 207, 113.
10. Lyubovsky M., Pfefferle L.: Methane combustion over the  $\alpha$ -alumina Pd catalyst: Activity of the mixed Pd/PdO state, *Appl. Catal.*, 1998, vol. 173, 107.
11. McCary J.G.: Kinetics of PdO combustion catalysis, *Catal. Today*, 1995, vol. 26, 283
12. Escandon L.S., Ordonez S., Vega A., Diez F.V.: Oxidation of methane over palladium catalysts: effect of the support, *Chemosphere*, 2005, vol. 58, 9.
13. Luo M.-F, Pu Z.-Y, He M., Jin J., Jin L.-Y.: Characterization of PdO/Ce<sub>0,8</sub>Y<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub> catalysts for carbon monoxide and methane oxidation, *J. Mol. Catal. A*, 2006, vol. 260, 152.
14. Choudhary T.V., Banerjee S., Choudhary V.R.: Influence of PdO content and pathway of its formation on methane combustion activity, *Catal. Comm.*, 2005, vol. 6, 97.
15. Guo Y., Lu G., Zhang Z., Jiang L., Wang X., Li S., Zhang B., Niu J.: Effects of ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> properties on the catalytic activity of Pd catalysts for methane combustion and CO oxidation, *Catal. Today* 2007, vol. 126, 441.
16. Neyestanaki A.K., Klingstedt F., Salmi T., Murzin D.Y.: Deactivation of postcombustion catalysts, a review, *Fuel*, 2004, vol. 83, 395.
17. Koniecznyński J., *Oczyszczanie gazów odlotowych*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993.
18. Nijhuis T.A., Beers A.E.W., Vergunst T., Hoek I., Kapteijn F., Moulijn J.A.: Preparation of monolithic catalysts, *Catal. Rev.*, 2001, vol. 43, 345.