

WPLYW RODZAJU PROMOTORA I DODATKU REDUKTORÓW NA AKTYWNOŚĆ KATALIZATORÓW PALLADOWYCH W UTLENIANIU METANU W POWIETRZU WENTYLACYJNYM KOPALŃ

Barbara KUCHARCZYK, Włodzimierz TYLUS

Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska,
ul. Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, barbara.kucharczyk@pwr.wroc.pl

STRESZCZENIE

Przedstawiono wyniki badań wpływu zastosowanego prekursora palladu i dodatku reduktorów, wodzianu hydrazyny oraz EDTA, na aktywności monolitycznych katalizatorów palladowych w utlenianiu metanu. Najlepszym prekursorem palladu jest azotan palladu (II). Otrzymane z niego katalizatory wykazują znacznie wyższą aktywność od katalizatorów, w których prekursorem palladu jest chlorek palladu (II). Dodatek do katalizatora 1%Pd/Al₂O₃ wodzianu hydrazyny podwyższa aktywność katalizatora, przy zastosowaniu jako prekursora palladu PdCl₂. Przy zastosowaniu jako prekursora palladu Pd(NO₃)₂, dodatek do katalizatorów palladowych reduktorów, wodzianu hydrazyny oraz EDTA, obniża ich aktywność. Dla katalizatorów przeprowadzono badania powierzchni właściwej zastosowanej warstwy pośredniej, dyspersji i wielkości krystalitów palladu oraz badania powierzchni katalizatorów mikroskopem skaningowym.

1. Wstęp

W spalaniu metanu wysoką aktywność wykazują katalizatory palladowe [1-6]. Aktywność tych katalizatorów zależy od zastosowanego prekursora palladu, warunków otrzymywania katalizatora i jego obróbki wstępnej oraz warunków prowadzenia reakcji. Jako prekursory palladu stosuje się najczęściej Pd(NO₃)₂, PdCl₂, H₂PdCl₄ [1-6]. Można stosować także octan palladu (II), propionian palladu (II) i inne organiczne sole palladu rozpuszczane w różnych rozpuszczalnikach [3, 4]. Najwyższą aktywność wykazują katalizatory otrzymane przez rozpuszczenie tych soli w kwasach karboksylowych: octowym lub propionowym [3]. Od rodzaju prekursora palladu zależy jego dyspersja oraz forma palladu na powierzchni katalizatora Pd/Al₂O₃ [4]. Przy zastosowaniu jako prekursora palladu octanu palladu (II) rozpuszczonego w toluenie otrzymano wyższą dyspersję palladu niż przy zastosowaniu jako prekursorów Pd(NO₃)₂ lub H₂PdCl₄. Dyspersja palladu nie zmieniała się po starzeniu katalizatora przez 24 h w temperaturze 650°C [4]. Cząstki Pd o wielkości poniżej 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 [4]. Nie ma zgodności czy aktywną formą palladu w utlenianiu metanu jest Pd⁰, PdO czy PdO_x/Pd [1-4]. Rodzaj aktywnej w utlenianiu metanu formy nośnikowego palladu zależy od warunków prowadzenia reakcji (ciśnienia parcjalnego tlenu, temperatury, składu mieszaniny reakcyjnej) decydującej czy stabilny w danych warunkach jest PdO czy Pd metaliczny, ponieważ PdO w zależności od warunków prowadzenia reakcji może ulegać redukcji i ponownemu utlenieniu. Węglowodory obecne w gazie mogą powodować redukcję PdO w znacznie niższej temperaturze niż temperatura termicznego rozkładu PdO w powietrzu lub gazie obojętnym [6].

Podczas wydobywania węgla wydzielają się duże ilości metanu. Ze względów bezpieczeństwa musi on być usunięty z szybów kopalnianych z powietrzem wentylacyjnym.

Metan ten jest wykorzystany w niewielkim stopniu, ponieważ jego stężenie nie przekracza 0,75% i z tego powodu jest on w większości odprowadzany do atmosfery. Z powietrzem wentylacyjnym wprowadza się do atmosfery około 581 mln m³ metanu rocznie [7]. Metan jest gazem cieplarnianym o działaniu 23 razy silniejszym od ditlenku węgla i jego obecność w atmosferze przyczynia się do zmiany klimatu powodując globalne ocieplenie. Ponieważ jego stężenie w atmosferze stale wzrasta, powinien być usuwany z powietrza wentylacyjnego kopalń. Najlepszą metodą usuwania metanu jest jego katalityczne spalanie. W procesie tym bardzo wysoką aktywność wykazują katalizatory palladowe na nośniku monolitycznym. Jako nośniki można stosować monolity ceramiczne wykonane z tlenku glinu, ditlenku krzemu, kordierytu, mulitu lub nośniki metaliczne z folii żaroodpornej o grubości 0,04-0,05 mm. Nośniki te muszą być pokryte warstwą pośrednią o wysokiej powierzchni właściwej np. z γ -Al₂O₃. Głównym zadaniem warstwy pośredniej jest zwiększenie powierzchni właściwej nośnika metalicznego i stabilizacja powierzchni w taki sposób, aby w wysokich temperaturach nie następowało łączenie się krystalitów składników aktywnych powodujące wzrost ich wielkości [8]. Zastosowanie nośników monolitycznych jest korzystne ze względu na niski koszt nośnika i wysoką aktywność przy stosunkowo małej ilości fazy aktywnej. Nośniki monolityczne dają małe opory przepływu przy wysokich prędkościach przepływu gazów ($>10^5$ h⁻¹), co umożliwia stosowanie wysokich obciążeń katalizatorów monolitycznych bez dużych spadków ciśnienia na warstwie katalitycznej [8, 9]. Cieńsze ścianki nośnika w monolitach metalicznych w stosunku do monolitów ceramicznych powodują, że katalizator o podłożu metalicznym ma większy przekrój swobodny niż monolity ceramiczne. Dzięki temu takie samo przereagowanie uzyskuje się przy objętości monolitów metalicznych o 20-30% mniejszej od objętości monolitów ceramicznych [9]. Zalety te są ważne przy usuwaniu metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń, gdzie w bardzo dużej objętości powietrza stężenie metanu nie przekracza 0,75%.

W niniejszej pracy przedstawiono badania wpływu rodzaju zastosowanego prekursora palladu i dodatku reduktorów do palladowego katalizatora monolitycznego na jego aktywność w spalaniu metanu. Przeprowadzono badania powierzchni właściwej zastosowanej w katalizatorach warstwy pośredniej, dyspersji i wielkości krystalitów palladu oraz badania XRD i SEM powierzchni katalizatorów.

2. Preparatyka i metodyka badań katalizatorów

Jako nośnik katalizatorów monolitycznych stosowano folię żaroodporną FeCr20Al5 o grubości 0,05 mm pokrytą warstwą pośrednią z Al₂O₃. Nośnik z warstwą pośrednią wypalano przez 3 h w 400°C. Nośnik miał kształt walca o wysokości 70 mm i średnicy 26 mm i przekrój plastra miodu o gęstości 112 kanałów w kształcie trójkąta na cm². Na nośnik nanoszono przez impregnację 1% lub 1,5% Pd z dodatkiem 0,15% roztworu zolu wodorotlenku glinu. Jako prekursor palladu stosowano azotan palladu (II) o stężeniu 19,69% Pd lub chlorek palladu (II) o stężeniu 20,04% Pd. Katalizatory kalcynowano 3 h w temperaturze 500°C. Wykonano także katalizatory, w których w celu zwiększenia dyspersji palladu nośnik monolityczny pokryty warstwą pośrednią impregnowano roztworami reduktorów – EDTA lub wodzianu hydrazyny. Nośnik z warstwą pośrednią suszono przez 12 h w temperaturze 105°C i następnie impregnowano 10 min w temperaturze 50°C w roztworze wodzianu hydrazyny. EDTA nanoszono na nośnik przez jego impregnację w 0,1 M roztworze w temperaturze 70°C przez 30 min lub 5 min (azotan palladu(II); 1,5% Pd), 12 min (chlorek palladu (II); 1% i 1,5% Pd). Nośniki po impregnacji suszono 3 h w temperaturze 105°C i nanoszono 1,5% Pd z azotanu palladu (II) lub 1% Pd z chlorku palladu (II). Charakterystykę wykonanych katalizatorów podano w tabeli 1.

Tabela 1. Warunki preparatyki, dyspersja i średnica krystalitów Pd badanych katalizatorów

Katalizator	Prekursor Pd	Dodany reduktor	Czas impregnacji min	Temperatura impregnacji °C	Dyspersja Pd %	Średnica ziaren Pd nm
1,5%Pd/Al ₂ O ₃	Pd(NO ₃) ₂	bez reduktora	0	-	2,82	42
1%Pd/Al ₂ O ₃	Pd(NO ₃) ₂	bez reduktora	0	-	4,43	33
1,5%Pd/Al ₂ O ₃	Pd(NO ₃) ₂	0,1M EDTA	5	70		
1,5%Pd/Al ₂ O ₃	Pd(NO ₃) ₂	0,1M EDTA	30	70	0,83	133
1,5%Pd/Al ₂ O ₃	Pd(NO ₃) ₂	wodzian hydrazyny	10	50	1,79	62
1%Pd/Al ₂ O ₃	PdCl ₂	bez reduktora	0	-	-	61
1%Pd/Al ₂ O ₃	PdCl ₂	0,1M EDTA	12	70	-	-
1%Pd/Al ₂ O ₃	PdCl ₂	wodzian hydrazyny	10	50	-	-

Badania aktywności katalizatorów w utlenianiu metanu prowadzono w przepływowym reaktorze laboratoryjnym umieszczonym w piecu grzewczym z kontrolowanym narostem temperatury 3°/min. Na katalizatorach prowadzono utlenianie 1% metanu w powietrzu przy obciążeniu katalizatorów 5800 h⁻¹. Do oznaczania stężenia metanu w mieszaninie gazów zastosowano analizator DP-27 firmy Nanosens. Stężenie CO w gazach po reakcji mierzono analizatorem Monoxor II firmy Bacharach.

Powierzchnię właściwą BET (S_{BET}), średnią wielkość porów i objętość porów zastosowanej warstwy pośredniej określano przez sorpcję azotu w temperaturze ciekłego azotu stosując aparat ASAP 2010C (Micromeritics, USA). Powierzchnię aktywną palladu i jego dyspersję wyznaczono tym samym aparatem na podstawie pomiarów chemisorpcji wodoru w temperaturze 100°C w zakresie ciśnień 120-250 mm Hg.

Pomiary rentgenowskie wykonano dyfraktometrem 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 2θ od 10 do 120°, z krokiem 0,02°.

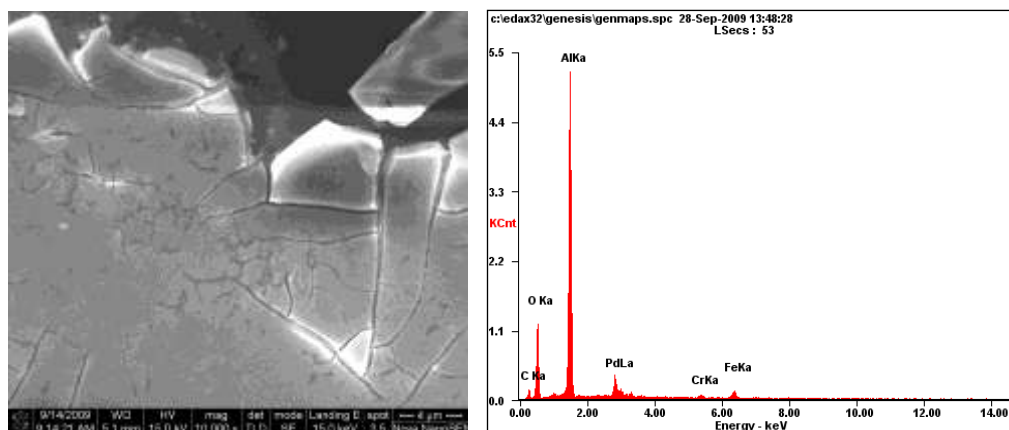
Badania morfologii próbek wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Nova NanoSEM 230 firmy FEI. Badania składu (mikroanaliza rentgenowska – EDS) wykonano za pomocą spektrometru Pegasus XM4 firmy EDAX (z detektorem SDD Apollo 40) przy energii wiązki pierwotnej 20 keV. Dla wyeliminowania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

3. Wyniki badań i dyskusja

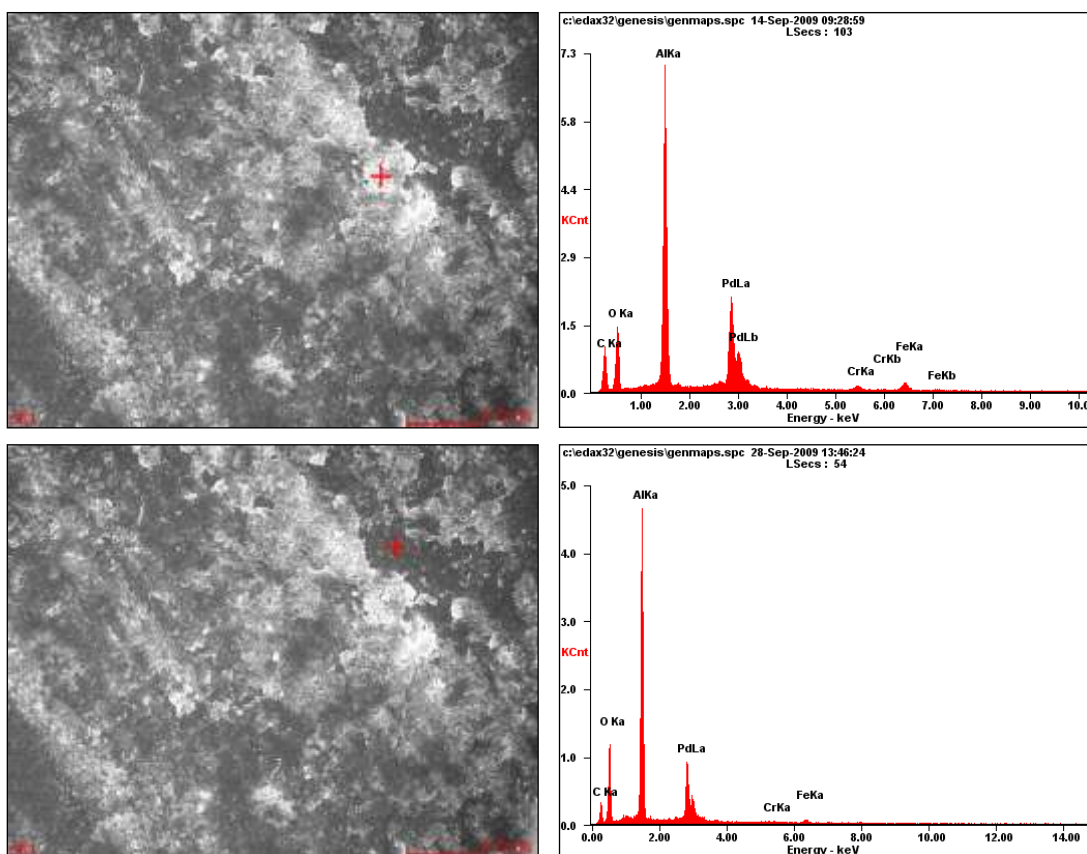
Nośniki monolityczne pokryto warstwą pośrednią z Al₂O₃, o powierzchni właściwej BET 335,1 m²/g, całkowitej objętości porów 0,42 cm³/g i średnicy porów 4,98 nm.

Dyspersja Pd w badanych katalizatorach monolitycznych jest mała (tabela 1). Impregnacja nośnika katalizatora 1,5%Pd/Al₂O₃ w roztworach EDTA i wodzianu hydrazyny

powoduje obniżenie dyspersji i wzrost wielkości krystalitów Pd. Po impregnacji nośnika katalizatora przez 30 min w EDTA dyspersja Pd obniża się z 2,82% do 0,83% a po impregnacji przez 10 min w roztworze wodzianu hydrazyny dyspersja Pd obniża się do 1,79%.



Rys. 1. Analiza rentgenowska z pokazanej na zdjęciu powierzchni katalizatora 1,5%Pd/Al₂O₃ bez dodatku reduktorów. Prekursor Pd Pd(NO₃)₂; powiększenie 10 000

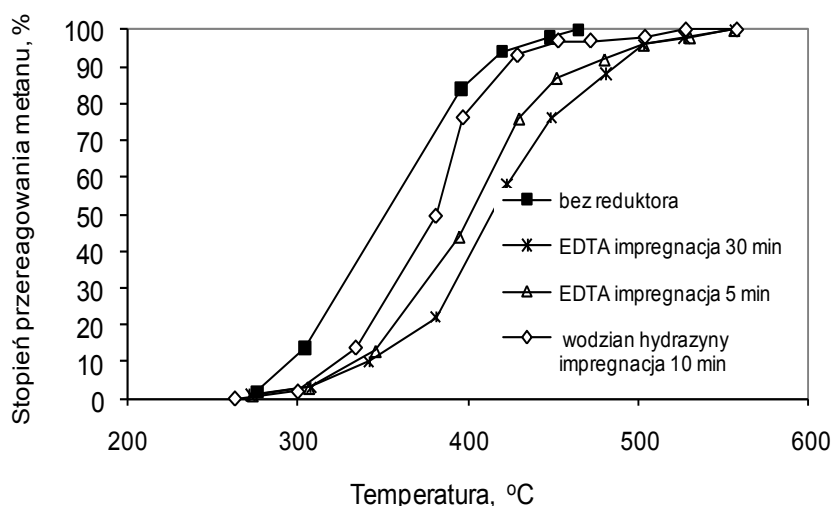


Rys. 2. Mikroanaliza rentgenowska z zaznaczonych punktów na pokazanej na zdjęciu powierzchni katalizatora 1,5%Pd/Al₂O₃ impregnowanego 10 min w temperaturze 50°C w roztworze wodzianu hydrazyny; prekursor palladu – Pd(NO₃)₂

Impregnacja nośnika katalizatora 1,5%Pd/Al₂O₃ przez 10 min w temperaturze 50°C w roztworze wodzianu hydrazyny powoduje znaczne zmiany wyglądu powierzchni katalizatora w porównaniu do katalizatora bez dodatku reduktora (rys. 1 i 2). Powierzchnia katalizatora 1,5%Pd/Al₂O₃ bez dodatku reduktora (rys. 1) jest spękana, ale nie widać na niej pojedynczych krystalitów nawet przy powiększeniu 10 000 razy, co świadczy o obecności bardzo drobnych krystalitów Pd. Powierzchnia katalizatora po impregnacji w roztworze wodzianu hydrazyny pokryta jest skupiskami białych krystalitów. Mikroanaliza rentgenowska pokazuje, że w tych krystalitach stężenie Pd jest ponad 2 razy większe niż w obszarach szarych na powierzchni katalizatora (rys. 2). W jasnych krystalitach znajduje się 6,05% at. Pd, 40,16% at. Al i 53,79% at. O, a w ciemnych miejscach na powierzchni 2,6% at. Pd, 45,9% at. Al i 51,5% at. O.

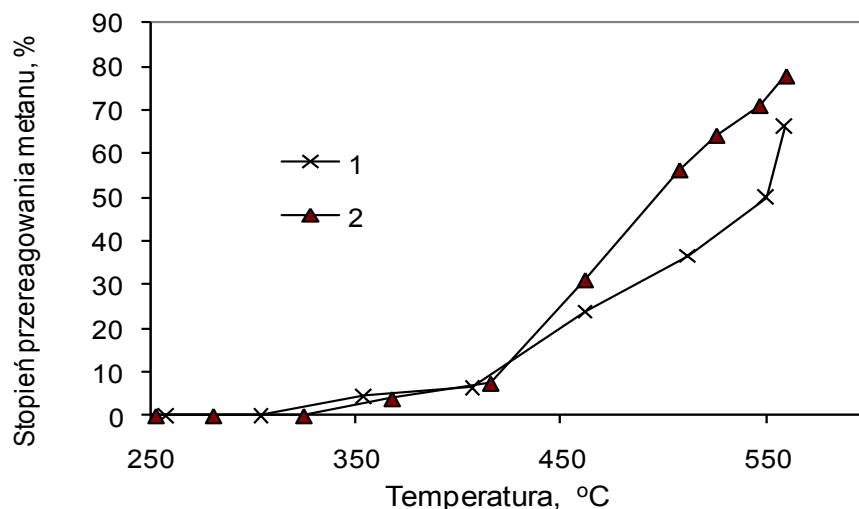
Widma XRD katalizatorów 1,5%Pd/Al₂O₃ bez dodatku reduktora i po impregnacji przez 5 min w roztworze EDTA (prekursor Pd Pd(NO₃)₂) oraz katalizatora 1%Pd/Al₂O₃ (prekursor Pd PdCl₂) są podobne. W widmach tych widoczne są piki PdO przy 2θ 34° i piki pochodzące od podłoża ze stali żaroodpornej FeCr20Al5.

Przy zastosowaniu jako prekursora palladu Pd(NO₃)₂, bez dodatku reduktorów, aktywność katalizatorów w utlenianiu metanu wzrasta ze wzrostem zawartości Pd w katalizatorze z 1% do 1,5%. Na katalizatorach tych całkowite przereagowania metanu uzyskano w temperaturze 465°C (1,5%Pd), a 96% konwersji metanu w temperaturze 509°C (1% Pd). Na rys. 3 porównano utlenianie metanu na katalizatorze 1,5%Pd/Al₂O₃, w którym prekursorem palladu był Pd(NO₃)₂ bez dodatku reduktorów i z dodatkiem reduktorów – wodzianu hydrazyny i EDTA. Najwyższą aktywność wykazuje katalizator 1,5%Pd/Al₂O₃, w którym nie zastosowano dodatku reduktora (rys. 3). Naniesienie palladu na powierzchnię warstwy pośredniej katalizatora impregnowanego przez 5 min w 0,1 M roztworze EDTA powoduje znaczne obniżenie aktywności katalizatora 1,5%Pd/Al₂O₃, pomimo niewielkiego zmniejszenia wielkości krystalitów PdO, z 42 nm do 33 nm (analiza XRD). Aktywność jest tym niższa, im dłuższy jest czas impregnacji nośnika. Impregnacja nośnika z warstwą pośrednią przez 10 minut w roztworze wodzianu hydrazyny powoduje mniejsze obniżenie aktywności katalizatora niż impregnacja w roztworze EDTA.

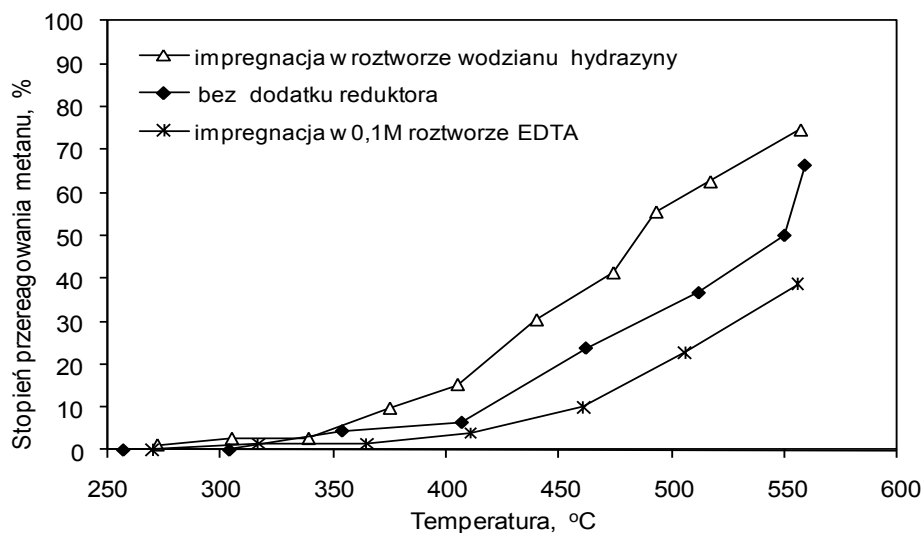


Rys. 3. Porównanie aktywności katalizatorów 1,5%Pd/Al₂O₃ bez dodatku reduktora i z dodatkiem EDTA oraz wodzianu hydrazyny

Przy zastosowaniu jako prekursora palladu PdCl_2 aktywność katalizatora wzrasta ze wzrostem stężenia Pd w katalizatorze (z 1% do 1,5%). Na rysunku 4 pokazano zależność aktywności monolitycznego katalizatora $1\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ od zastosowanej metody preparatyki.



Rys. 4. Porównanie aktywności katalizatorów $1\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ przy zastosowaniu różnych metod preparatyki; 1 – Pd nanoszony bez dodatku 0,15% zolu wodorotlenku glinu, 2 – Pd nanoszony z dodatkiem zolu wodorotlenku glinu; prekursor palladu – PdCl_2



Rys. 5. Wpływ dodatku reduktorów – EDTA i wodzianu hydrazyny na aktywność katalizatora $1\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$; prekursor palladu PdCl_2 ; pallad nanoszony bez dodatku zolu $\text{Al}(\text{OH})_3$

Pallad nanoszono na powierzchnię warstwy pośredniej z tlenku glinu w mieszaninie z zolem wodorotlenku glinu, zawierającym 0,15% $\text{Al}(\text{OH})_3$ lub bez dodatku tego zolu. Przy zastosowaniu jako prekursora PdCl_2 wyższą aktywność wykazuje katalizator $1\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, w

którym nanoszono pallad z dodatkiem 0,15% zolu wodorotlenku glinu. Jednak aktywność katalizatora jest znacznie niższa od aktywności katalizatora, w którym prekursorem palladu był azotan palladu. Obniżenie aktywności wynika z mniejszej dyspersji Pd i obecności większych krystalitów Pd (tabela 1). Aktywność katalizatora może obniżyć także pozostający w katalizatorze po procesie kalcynacji chlor, który jest truczną katalizatora.

Przy zastosowaniu jako prekursora palladu PdCl_2 i nanoszeniu Pd bez dodatku zolu wodorotlenku glinu, impregnacja nośnika z warstwą pośrednią w roztworze wodzianu hydrazyny powoduje wzrost aktywności katalizatora w utlenianiu metanu, w porównaniu do katalizatora nie zawierającego reduktora. Natomiast impregnacja w 0,1M roztworze EDTA prowadzi do znacznego obniżenia aktywności katalizatora (rys. 5).

W gazach wylotowych po katalitycznym utlenianiu metanu w powietrzu nie obserwowano obecności CO.

4. Wnioski

Stosując jako prekursor palladu azotan palladu (II) otrzymuje się katalizatory mające znacznie wyższą aktywność w utlenianiu metanu, niż przy zastosowaniu jako prekursora chlorku palladu (II). Niezależnie od zastosowanego prekursora Pd aktywność katalizatora w utlenianiu metanu wzrasta ze wzrostem zawartości Pd w katalizatorze od 1% do 1,5%.

Na aktywność katalizatorów ma wpływ metoda ich preparatyki. Przy zastosowaniu jako prekursora palladu PdCl_2 wyższą aktywność wykazuje katalizator 1%Pd/ Al_2O_3 , w którym pallad nanoszono z dodatkiem 1,5% zolu wodorotlenku glinu.

Dodatek do katalizatora 1%Pd/ Al_2O_3 roztworu wodzianu hydrazyny podwyższa jego aktywność, przy zastosowaniu PdCl_2 jako prekursora palladu i obniża aktywność przy zastosowaniu jako prekursora $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

Zastosowanie jako reduktora EDTA powoduje obniżenie aktywności wszystkich przebadanych katalizatorów palladowych, niezależnie od zastosowanego prekursora Pd.

Badania finansowano ze środków Programu Operacyjnego "Innowacyjna Gospodarka" na lata 2007-2013, Poddziałanie 1.3.1, Projekt Nr POIG.01.03.01-00-072/08. Projekt jest współfinansowany przez Unię Europejską



Literatura

1. Schlam M., Souza M.M.V.M., Alegre V.V., Pereira da Silva M.A., Cesar D.V., Perez C.A.C., Methane oxidation - effect of support, precursor, pretreatment conditions – in situ reaction XPS and DRIFT, Catal. Today 2006, vol. 118, 392.
2. 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.
3. 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.

4. Roth D., Gelin P., Kaddouri A., Garbowski E., Primet M., Tena E., Oxidation behaviour and catalytic properties of Pd/Al₂O₃ catalysts in the total oxidation of methane, *Catal. Today* 2006, vol. 112, 134.
5. Ciuparu D., Lyubovsky M. R., Altman E., Pfefferle L.D., Datye A., Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts., *Catal. Rev.*, 2002, vol. 44, 593.
6. Ryoo M.W., Chung S.G., Kim J.H., Song Y.S., Seo G., The effect of mass transfer on the catalytic combustion of benzene and methane over palladium catalysts supported on porous materials, *Catal. Today*, 2003, vol. 83, 131.
7. Raporty Roczne (1986-2007) o stanie podstawowych zagrożeń naturalnych i technicznych w górnictwie węgla kamiennego, GIG, Katowice 1986-2007.
8. 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.
9. Koniecznyński J., Oczyszczanie gazów odlotowych, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993.