

На правах рукописи

ГАВРИЛЕНКО АЛЕКСАНДРА ВАСИЛЬЕВНА

**ГИДРИРОВАНИЕ НИТРАТ-ИОНА
НА Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ,
АКТИВИРОВАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОМ**

Специальность 02.00.04 - *Физическая химия*

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Тверь
2007

Работа выполнена на кафедре биотехнологии и химии
Тверского государственного технического университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Сульман М.Г.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Кошель Г.Н.

доктор химических наук,
профессор Смоляков В.М.

Ведущая организация: Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
(г.Москва)

Защита состоится 4 октября 2007 г. в 15³⁰ на заседании диссертационного
совета Д 063.97.02 в Тверском государственном университете по адресу: г.Тверь,
Садовый пер.,35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского
государственного университета.

Автореферат разослан " ____ " _____ августа _____ 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

_____ М.А.Феофанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы.

В настоящее время вопросы экономии природных ресурсов и сохранения экологического равновесия между результатами антропогенной деятельности и окружающей средой имеют огромное практическое значение. Одной из наиболее актуальных является проблема загрязнения водного бассейна. Загрязнение вод наносит огромный ущерб как окружающей среде, так и экономике, при этом нередко происходят необратимые изменения в развитии биогеоценозов водных объектов, сокращаются их биологические ресурсы.

К одним из основных и наиболее опасных загрязнителей водных источников относятся нитраты. При длительном употреблении питьевой воды и пищевых продуктов, содержащих их значительные количества (от 25 мг/дм³ по азоту и выше), они могут оказывать токсическое действие. Нитраты всех металлов хорошо растворимы в воде, поэтому их удаление крайне затруднено. Существуют различные методы, позволяющие уменьшить концентрацию нитратов в сбрасываемых сточных водах, однако все они имеют свои недостатки, например, образование вредных промежуточных продуктов. Способ каталитического восстановления нитратов представляет собой селективный и почти безосадочный метод: на биметаллических катализаторах нитрат и другие интермедиаты селективно восстанавливаются до азота. Правильный выбор условий осуществления химической реакции (температура, давление, продолжительность процесса) и каталитической системы (металлы, носитель и его поверхностные характеристики) позволяет повысить реакционную способность участников процесса денитрификации.

В то же время, одним из перспективных направлений в химии и химической технологии является применение ультразвукового воздействия (УЗВ). При реализации каталитических процессов применение ультразвукового воздействия возможно на стадиях получения, активации и регенерации катализатора, а также при непосредственном проведении реакции.

В связи с вышеизложенным исследование физико-химических закономерностей процесса восстановления нитратов и выявление факторов, повышающих эффективность процесса денитрификации является актуальным.

Цель работы. Работа направлена на исследование влияния ультразвукового воздействия на каталитические свойства микрогетерогенных каталитических систем, используемых в реакциях каталитической денитрификации, на основе частиц палладия, нанесенных на различные носители; изучение их каталитических свойств, а также нахождение общих закономерностей данного процесса, в том числе выявление оптимальных факторов и условий денитрификации.

Для достижения поставленной цели в диссертационном исследовании решались следующие задачи:

- изучение общих закономерностей, определяющих направление и скорость химического разложения нитрат-иона в процессе каталитической денитрификации;
- поиск оптимальной биметаллической каталитической системы, которая может интенсифицировать процесс, способствуя уменьшению экологически небезопасных интермедиатов;
- поиск условий проведения процесса (температура, время реакции, соотношение количеств субстрата и активного металла), оптимальных для максимального разложения нитрат-иона;
- изучение возможности активации катализаторов ультразвуком и определение оптимальных параметров ультразвуковой обработки;
- исследование качественного и количественного состава получаемой реакционной смеси;

- отработка экспрессных аналитических методов определения содержания нитрат-ионов;
- исследование используемых каталитических систем с помощью методов РФА (рентгенофлуоресцентный анализ), РФЭС (рентгенофотоэлектронная спектроскопия), лазерной дифракции (определение гранулометрического состава), ТЭМ (трансмиссионной электронной микроскопии), а также определение поверхностных характеристик катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота и методом диффузионной ИК-Фурье спектроскопии адсорбции СО (ДИКСА СО);
- построение кинетической модели процесса денитрификации.

Научная новизна и практическая значимость работы.

Впервые исследовано влияние ультразвукового воздействия на каталитические свойства биметаллического палладий-медного катализатора для процесса денитрификации. Установлено, что в результате ультразвукового воздействия (УЗВ) на данный биметаллический катализатор его активность увеличивается. Определены оптимальные параметры ультразвуковой активации биметаллического катализатора, получаемого на основе наночастиц палладия, а именно:

- интенсивность ультразвукового воздействия – 3 Вт/см²;
- продолжительность воздействия – 15 секунд.

На основании проведенных физико-химических исследований выявлено, что увеличение активности катализаторов под действием ультразвука связано в основном с восстановлением палладия и меди, укрупнением частиц, а также изменением структуры их поверхности. Выведены закономерности, определяющие направление и скорость химической денитрификации с использованием палладийсодержащих биметаллических катализаторов. Исследован процесс восстановления нитратов водородом до молекулярного азота в водной среде методом каталитического гидрирования.

Синтезирован и изучен палладий-медный гетерогенный биметаллический катализатор на основе традиционного носителя γ -Al₂O₃, а также проведено его сравнение с традиционной палладий-цинковой и другими каталитическими системами. Проанализировано влияние второго металла, нанесенного методом импрегнации на традиционную подложку, содержащую частицы палладия, на механизм и кинетику процесса денитрификации. Найдена оптимальная каталитическая система Pd-Cu(4:1)/ γ -Al₂O₃ (4.7% Pd), обеспечивающая наиболее эффективное восстановление нитратов.

Используемый потенциометрический метод благодаря применению двух различных комбинированных электродных систем (нитратселективного и водородного электродов) дает возможность проводить анализ содержания исходного реагента (нитрат-иона) и наблюдать за изменением кислотности среды. Это позволяет не только устанавливать кинетические закономерности процесса (например, скорость денитрификации), но и судить о механизме его протекания, поскольку при образовании гидроксида аммония рН повышается интенсивнее, чем в реакциях, протекающих до образования молекулярного азота.

Изучена кинетика конверсии нитрат-иона в присутствии палладийсодержащих гетерогенных катализаторов, нанесенных на различные носители, а также исследован качественный состав продуктов реакции. На основании экспериментальных данных определены физико-химические параметры процесса каталитической денитрификации (порядок реакции, константы скорости, кажущиеся энергии активации) проведено кинетическое моделирование процесса разложения нитрат-иона.

Полученные данные легли в основу патента “Способ приготовления Pd катализатора для гидрирования нитратов”. Изобретение может быть использовано в химической промышленности и при решении экологических проблем, связанных с переработкой промышленных и бытовых отходов.

Представленные исследования проводились в рамках реализации межвузовских научных и научно-технических программ и проектов Федерального агентства по образованию РФ: “Разработка методов сорбции и биодеструкции нитросоединений органической природы” (программа “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники”, подпрограмма 203.”Химические технологии”, раздел 203.05.”Технология биосинтеза химических продуктов”), “Корреляции структуры и свойств поверхности и каталитической активности” (программа “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники”, подпрограмма 203. “Химические технологии”, раздел 203.06. “Нанотехнологии в химии”), “Металлополимерные каталитические наноконпозиты: химическая связь, строение, синтез, применение” (программа “Развитие научного потенциала высшей школы”, подпрограмма 1. “Фундаментальные исследования”, раздел 1.2. “Университеты России”), а также в рамках проектов “Разработка технологии очистки сточных и питьевых вод Тверского региона от нитратов” (Научно-техническая программа Администрации Тверской области), заказчик – Департамент экономики и промышленной политики Тверской области, “Синтез и исследование наноструктурированных катализаторов тонкого органического синтеза на основе полимерных материалов” (Федеральная целевая научно-техническая программа “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники” на 2002 – 2006 годы, мероприятие 1.9. “Проведение молодыми учеными научных исследований по приоритетным направлениям науки, высоких технологий и образования”), заказчик – Федеральное агентство по науке и инновациям РФ, “Специальные металлсодержащие наноструктурированные катализаторы для улучшения активности и селективности при помощи моделирования их структуры и микро окружения” (6-я Рамочная Программа по Исследованиям, технологическому развитию и демонстрации), заказчик – Комиссия Европейского сообщества.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: V и VI Всероссийские заочные конференции “Катализ и сорбция в биотехнологии, химии, химических технологиях и экологии” (Тверь, 2003, 2004), Конференция студентов и аспирантов по химии и физике полимеров и тонких органических пленок (Тверь, 2003), XVII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии “МКХТ – 2003” (Москва, 2003), Международная конференция “Современные тенденции в элементарной органической и полимерной химии” (Москва, 2004), XI – XIV Региональные Каргинские чтения, областная научно-техническая конференция молодых ученых “Химия, технология и экология” (Тверь, 2004 – 2007), открытый конкурс на соискание премии ГУП «МосводоканалНИИпроект» молодыми учеными и инженерами в области водоснабжения и водоотведения (Москва, 2004), Седьмая Всероссийская научная конференция “Перспективы развития волжского региона” (Тверь, 2004), IV Международная конференция по экологическому катализу (Хайдельберг, Германия, 2005), VII Международный конгресс по катализу “ЕвропаКат – VII” (София, Болгария, 2005), XII Скандинавский симпозиум по катализу (Трондхейм, Норвегия, 2006), Всероссийская научная конференция “Инновационные технологии в управлении, образовании, промышленности” “АСТИНТЕХ-2007” (Астрахань, 2007), III Международная конференция “Катализ: теория и применение” (Новосибирск, 2007).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в трех статьях, одна из них в центральной печати, и тезисах 15 докладов на конференциях различного уровня. По результатам работы получен Патент РФ на изобретение № 2264857 “Способ приготовления Pd катализатора для гидрирования нитратов” (2005г.).

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованных источников. Текст изложен на 162 страницах, включает 65 рисунков и 35 таблиц. Список использованных источников содержит 205 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель, научная новизна и практическая ценность проведенных исследований.

Первая глава “Общая характеристика методов очистки воды от нитратов” посвящена вопросам экологии водных источников. В ней рассматриваются санитарные аспекты токсичности нитрат-иона, анализируются источники загрязнения нитратами и применяемые методы очистки сточных вод от данного загрязнителя. Удаление нитратов крайне затруднено вследствие их хорошей растворимости. Также в главе проанализированы существующие методы очистки сточных вод от нитратов.

Во **второй главе “Основные закономерности физико-химической денитрификации с применением гетерогенных каталитических систем”** проанализированы и обобщены имеющиеся в научной и патентной литературе данные по механизмам каталитической денитрификации и их особенностям, а также по влиянию ультразвука на каталитические процессы. В процессе работы были обоснованы преимущества использования в качестве активных каталитических центров палладия, а также рассмотрено влияние типа нитратных солей и кислотности среды на процесс денитрификации.

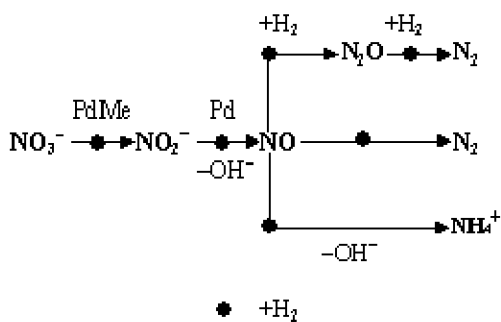


Рисунок 1 – Схема реакции восстановления нитрат-иона на биметаллическом палладиевом катализаторе

Анализ литературных источников и результаты физико-химических исследований показывают, что восстановление нитрат-иона на биметаллическом катализаторе в растворе протекает преимущественно по схеме, представленной на рисунке 1. Наиболее приемлемым с экологической точки зрения представляется восстановление нитратов до молекулярного азота (верхняя и центральная ветви). Напротив, протекание реакции в соответствии с уравнением нижней ветви сопровождается образованием нежелательного продукта – гидроксида аммония.

Также в данной главе были проанализированы вопросы, связанные со способами повышения эффективности каталитической денитрификации, а именно: создание новых и модификация традиционных катализаторов; применение ультразвукового воздействия в различных реакциях; механизмы действия акустических колебаний на различные каталитические системы.

Третья глава “Методы и методики экспериментов и анализ” посвящена описанию экспериментальной части настоящего исследования. Подробно рассматриваются методики приготовления используемых в работе катализаторов.

Приведены методика и оборудование для ультразвуковой обработки используемых каталитических систем, описана методика экспериментов и установка для гидрирования (объем жидкой фазы в реакторе составлял $30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$) при атмосферном давлении водорода (кинетика реакций гидрогенизации была изучена в условиях, исключая влияние диффузионных факторов); методики использованных физико-химических методов исследования; методика анализа реакционной смеси на содержание нитрат-иона (потенциометрический метод на иономере Oakton pH 2100 Series, Oakton Instruments с использованием комбинированного нитрат-селективного электрода WD-35812-30 NH3).

Наличие аммиака в реакционной смеси определялось с помощью качественной реакции с использованием экспресс-теста “Аммиак” научно-производственного объединения “Крисмас+” (Санкт-Петербург, Россия). Диапазон обнаружения ионов аммония – от 10^{-5} до 10^{-3} г/л. Определение поверхностных характеристик катализаторов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе площади поверхности и распределения пор по размерам BECKMAN COULTER™ SA 3100™ (COULTER CORPORATION, Майями, Флорида, США); подготовка образцов осуществлялась на приборе BECKMAN COULTER™ SA-PREP™ (COULTER CORPORATION, Майями, Флорида, США). Для определения концентрации металлов в катализаторе был проведен рентгенофлуоресцентный анализ с использованием спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС-GF1E научно-производственного объединения “Спектрон” (Санкт-Петербург, Россия). Рентгенофотоэлектронная спектроскопия образцов выполнена на спектрометре ЭС 2403 М-Т специализированного конструкторского бюро аналитического приборостроения Российской академии наук (СКБ АП РАН) для определения степеней окисления и соотношения концентраций активных металлов, находящихся на поверхности каталитической системы. Гранулометрический состав катализаторов исследован с использованием лазерного анализатора размеров частиц АНАЛИЗЕТТЕ 22 (модель NanoTec) фирмы FRITSCHE (Германия) в институте элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова (ИНЭОС) РАН. Данный прибор позволяет контролировать распределение по размерам частиц в суспензиях, эмульсиях и аэрозолях. ТЭМ-фотографии были получены при ускоряющем напряжении электронной пушки 60 кВ на JEOL JEM1010 в Department of Chemistry and Biology, Indiana University, USA. Расчет размеров частиц и их распределение по диаметрам были проведены с использованием пакета программ Scion Image. Для дополнительной характеристики поверхности каталитических систем применялась инфракрасная спектроскопия адсорбции СО (DRIFT). ИК-спектры диффузного отражения измеряли с помощью ИК-Фурье спектрометра Protege – 460 фирмы NICOLET (США) с использованием приставки диффузного отражения в Институте органической химии им. Зелинского РАН. В качестве молекулы-теста использовали монооксид углерода.

Четвертая глава “Исследование процесса гидрирования нитратов”

включает описание результатов кинетических и физико-химических исследований процесса каталитической денитрификации до молекулярного азота с использованием палладийсодержащих гетерогенных каталитических систем, как обработанных, так и не обработанных ультразвуком. В процессе выполнения экспериментов с целью выявления оптимальных факторов и условий денитрификации в системе варьировали интенсивность перемешивания, температуру, начальную концентрацию субстрата, природу катализатора, содержание каталитически активного металла.

Исходя из полученных данных по влиянию частоты перемешивания на скорость процесса, была выявлена кинетическая область протекания реакции, вследствие этого кинетические эксперименты проводили при частоте перемешивания

600 качаний реактора в минуту. На основании анализа нормативных документов по очистке сточных вод было установлено, что максимальная концентрация нитратов в стоках до очистки не должна превышать 1 г/л, таким образом, данная концентрация нитрат-ионов была выбрана в качестве начальной. Так как с K^+ обнаруживается максимальное образование нитрита, то в качестве модельной реакции была выбрана реакция гидрирования нитрата калия.

Каталитическая денитрификация может проходить по различным механизмам, при этом путь, по которому идет реакция, зависит как от выбора катализатора (активного компонента (палладий), промотора (медь, цинк или олово) и носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + хитозан, сверхсшитый полистирол (СПС)), так и температуры. При проведении каталитической денитрификации с увеличением температуры реакционной смеси наблюдалось не только ускорение разложения нитрат-иона, но и смена механизма процесса. Это обуславливает необходимость поиска оптимальной температуры, при которой обеспечивается, во-первых, достаточно высокая скорость денитрификации (реакция каталитического разложения нитрат-иона эндотермична), и, во-вторых, минимальный выход аммиака. Исходя из анализа литературных данных, температура производственных сточных вод при спуске в водоем не должна превышать 40 °С. Выбор нижней границы температуры обусловлен наибольшей скоростью процесса денитрификации, при условии, что в качестве конечного продукта образуется молекулярный азот, а не аммиак. Так, в сериях опытов с использованием катализатора Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ уже при 20 °С наблюдалось выделение аммиака, а при использовании катализаторов Pd-Zn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Pd-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ аммиак был обнаружен в реакционной смеси при температуре 30 °С и 15 °С. Для проведения дальнейших исследований была выбрана температура 15 °С. Определение параметров уравнения Аррениуса процесса гидрирования нитрат-ионов по первой ступени исследования проводились в температурном диапазоне от 15 до 50 °С.

В процессе проведения кинетических исследований были испытаны моно- и биметаллические катализаторы на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pd-Zn(1:3)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pd-Cu(4:1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pd-Sn(4:1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pd-хитозан/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ стабилизирован полимером)), а также на основе наночастиц металлов, импрегнированных в поры полимерной матрицы (СПС) (Pd-Zn(1:3)/СПС и Pd-Cu(4:1)/СПС). Необходимость такого рода исследований продиктована тем, что они позволяют определить оптимальную продолжительность процесса денитрификации, то есть время, по достижении которого прекращается разложение нитрат-иона в модельной смеси. При переносе эксперимента в промышленный масштаб эти данные могут быть использованы для выбора оптимального технологического режима. Кроме того, результаты кинетических экспериментов используются при решении обратной задачи химической кинетики в ходе математического моделирования. В экспериментах с монометаллическим палладиевым катализатором не было установлено разложения нитрат-иона, вследствие этого в работе исследовались биметаллические катализаторы. В качестве оптимальной была выбрана биметаллическая система Pd-Cu(4:1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунки 2, 3).

Для интенсификации процесса денитрификации были проведены исследования по влиянию ультразвукового воздействия на каталитические свойства микрогетерогенных систем. Для этого был выбран катализатор Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, показавший при нагрузке на катализатор $q = 3.65$ моль NO_3^- /моль Pd и температуре 15 °С степень разложения нитрата в модельной смеси, близкую к 100%, через 60 мин, и проведена серия экспериментов с варьированием времени УЗВ ($\tau_{\text{УЗВ}}$) от 15 с до 300 с и интенсивности УЗВ на катализаторы ($I_{\text{УЗВ}}$) 1 Вт/см² и 3 Вт/см². Во всех опытах оставались неизменными параметры проведения реакции при отсутствии

диффузионного торможения с лучшей конверсией нитрат-иона, определенные в результате ранее проведенных исследований по денитрификации модельной смеси на необработанном ультразвуком катализаторе.

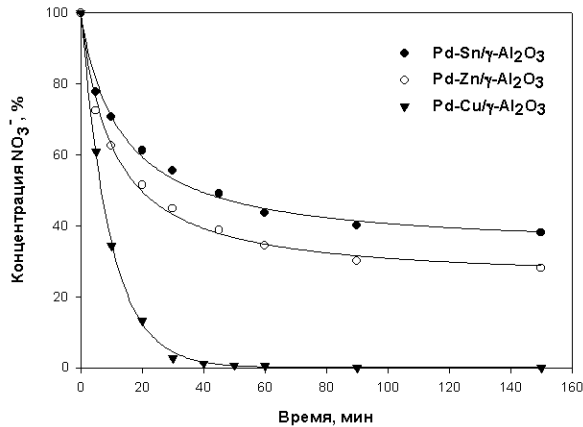


Рисунок 2 – Кинетика конверсии нитратов при использовании различных металлов в составе катализатора

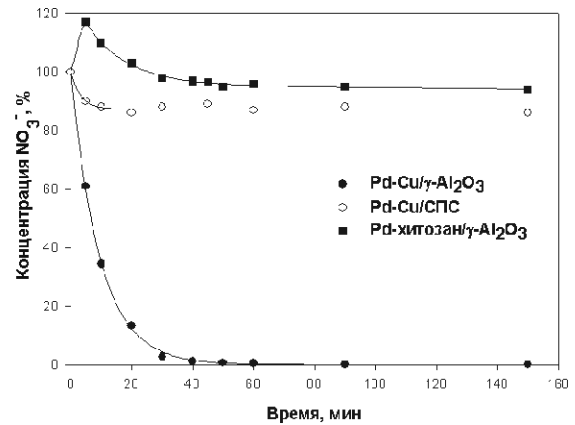


Рисунок 3 – Кинетика конверсии нитратов при использовании различных носителей для каталитической системы

В ходе проведения экспериментов было отмечено, что ультразвуковая обработка исследуемого катализатора в зависимости от параметров УЗВ может приводить как к повышению, так и к снижению активности каталитической системы, и следовательно, скорости процесса. Наилучшие результаты по конверсии нитрат-иона при одинаковой продолжительности опыта были получены при предварительной обработке катализатора ультразвуком с интенсивностью $I = 3 \text{ Вт/см}^2$ в течение 15 секунд.

В ходе исследования поверхностных характеристик методом низкотемпературной адсорбции азота были получены изотермы адсорбции – десорбции азота, данные по распределению площади поверхности и объема пор в зависимости от их диаметра. Результаты расчета удельной площади поверхности представлены в таблице 1. Изотермы адсорбции образцов являются классическими изотермами мезопористых образцов (поры размером 2 – 50 нм) с ярко выраженной петлей гистерезиса.

Таблица 1 – Удельная площадь поверхности образцов

Образец	Площадь поверхности							
	Модель Ленгмюра		Модель БЭТ		t-график			
	$S_L, \text{ м}^2/\text{Г}$	k_L	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$k_{\text{БЭТ}}$	$S_t, \text{ м}^2/\text{Г}$	k_t		
Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃	95.475	0.9996	98.535	0.99999	93.758 ¹⁾	4.777 ²⁾	98.535 ³⁾	0.99997
Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃ + УЗВ	58.732	0.9998	51.868	0.99960	25.923 ¹⁾	25.945 ²⁾	51.868 ³⁾	0.99629
Pd-Zn/ γ -Al ₂ O ₃	42.688	0.9989	43.366	0.99999	40.560 ¹⁾	2.914 ²⁾	43.474 ³⁾	0.99862
Pd-хитозан/ γ -Al ₂ O ₃	90.146	0.9992	94.368	0.99999	99.672 ¹⁾	0.000 ²⁾	99.672 ³⁾	0.99976
Pd-Zn/СПС	1408.200	0.9994	1278.200	0.99933	211.247 ¹⁾	1104.055 ²⁾	1315.302 ³⁾	0.99435
Pd-Zn/СПС	737.300	0.9998	641.630	0.99937	186.945 ¹⁾	471.723 ²⁾	658.668 ³⁾	0.99754

1) – поверхность по расчету модели t-график

2) – площадь микропор

3) – общая площадь поверхности

S_L – площадь поверхности; k_L – корреляционный коэффициент (модель Ленгмюра).

$S_{\text{БЭТ}}$ – площадь поверхности; $k_{\text{БЭТ}}$ – корреляционный коэффициент (модель БЭТ).

S_t – площадь поверхности; k_t – корреляционный коэффициент (t-график).

В исследуемых образцах около 90% пор являются мезопорами, при этом не обнаружены ионы аммония. Это подтверждает гипотезу о том, что методика приготовления и подложка катализатора сильно влияют на состав и количество интермедиатов.

Необходимо отметить, что в катализаторе Pd-Cu/ γ -Al₂O₃, обработанном ультразвуком, происходит укрупнение частиц, вследствие этого уменьшается площадь поверхности каталитической системы, что подтверждается литературными данными.

Для определения содержания палладия и второго металла по сравнению с теоретическими значениями в исследуемых катализаторах был использован рентгенофлуоресцентный анализ. Обработка ультразвуком не повлияла на содержание металлов в катализаторе Pd-Cu/ γ -Al₂O₃. Из полученных результатов следует, что основные потери происходят при отмывке катализаторов, но они несущественно меняют концентрацию металлов в каталитической системе.

В ходе РФЭС исследования были получены спектры всех образцов синтезированных катализаторов, и произведено математическое моделирование подуровня 3d палладия и 2p меди. Энергии связи металлов, входящих в состав поверхности катализаторов, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Энергии связи металлов на поверхности катализаторов

Образец	Pd 3d _{5/2} , эВ	Cu 2p _{3/2} , эВ	Zn 2p _{3/2} , эВ
Pd-хитозан/ γ -Al ₂ O ₃	335.7	–	–
Pd-Zn/ γ -Al ₂ O ₃	335.7 338.6	–	1022.8
Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃	335.7 338.6	932.7 934.8	–
Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃ + УЗВ	335.7 338.6	932.7 934.8	–
Pd-Cu/СПС	335.7 338.6	932.7 934.8	–
Pd-Zn/СПС	335.7 338.6	–	1022.8
Справочные значения [201]	Pd ⁰ = 335.7 Pd ²⁺ = 338.6	Cu ⁰ = 932.7 Cu ²⁺ (CuCl ₂) = 934.8	Zn ²⁺ (Zn(OH) ₂) = 1022.8

Для палладий-медных катализаторов Pd-Cu/ γ -Al₂O₃, Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ + УЗВ, показавших наибольшую скорость разложения нитрат-иона и выбранных в соответствии с результатами кинетических экспериментов в качестве оптимальных, были проведены более подробные физико-химические исследования. В таблице 3 указаны поверхностные концентрации атомов элементов, полученных из обзорных спектров.

Как видно из таблицы 3, на поверхности катализатора, обработанного ультразвуком, содержание палладия и меди существенно выше, чем для необработанного УЗВ. Можно предположить, что в процессе ультразвукового воздействия происходит

Таблица 3 – Концентрации атомов элементов на поверхности каталитических систем

Элемент	С, %ат	
	Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃	Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃ + УЗВ
Pd	2.47	4.76
Cu	0.52	1.15

перераспределение металлов на поверхности, в результате чего увеличивается скорость разложения нитрат-иона вследствие большей доступности каталитических центров, что объясняет экспериментальные данные.

Согласно значениям энергии связи (таблица 2) было выявлено, что и палладий, и медь находятся на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ как в степени окисления 0, так и +2. Соотношения восстановленных и окисленных форм палладия и меди, рассчитанных на основании математического моделирования подуровня 3d палладия и подуровня 2p меди, равны 1.88 : 1 и 1.60 : 1 для катализатора Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без УЗВ и 3.86 : 1 и 1.98 : 1 с УЗВ. Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что в процессе ультразвукового воздействия на катализатор происходит частичное восстановление обоих металлов.

По результатам определения гранулометрического состава катализаторов до и после их обработки ультразвуком (рисунок 4) необходимо отметить, что происходит уменьшение количества частиц с размерами до 30 мкм и увеличение количества частиц с размерами 30 – 90 мкм, что согласуется с данными, полученными методом низкотемпературной адсорбции азота. До 80 % частиц катализатора имеют размер в пределах 20 – 80 мкм. Максимальный размер частиц катализаторов не превышает 87 мкм.

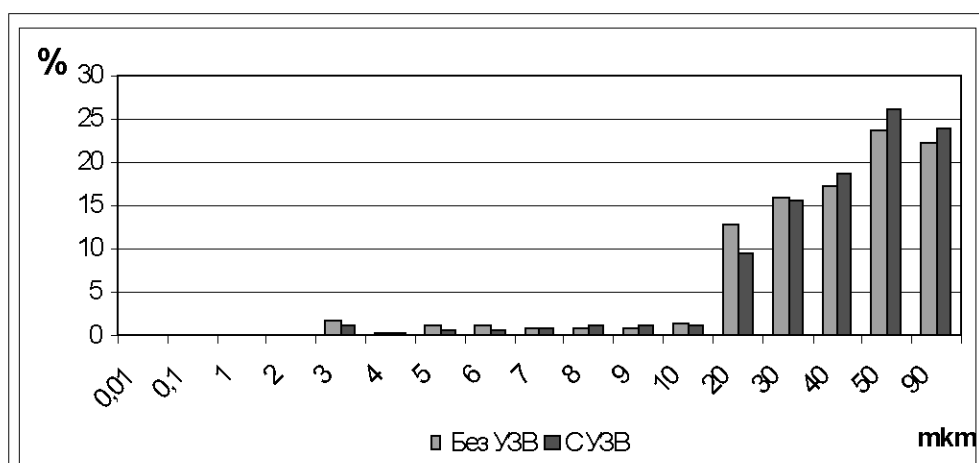


Рисунок 4 – Гистограмма распределения частиц по размерам для катализаторов Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + УЗВ

Инфракрасная спектроскопия адсорбции СО использовалась для характеристики поверхности каталитических систем. При анализе спектров, зарегистрированных при адсорбции СО на обработанном ультразвуком и исходном образцах, было отмечено, что полоса, принадлежащая валентным колебаниям молекул СО, адсорбированным на металлических компонентах в линейной форме, на обработанном образце смещается в сторону меньших частот. Это может быть связано с изменением соотношения восстановленных и окисленных форм активных металлов на поверхности каталитической системы под действием ультразвука, что подтверждается данными РФЭС анализа.

В главе пятой “Кинетическое моделирование процесса каталитической денитрификации” по данным выполненных экспериментальных исследований предложены кинетические модели, описывающие динамику разложения нитрат-иона, а также проведено определение кажущейся энергии активации как по экспериментальным данным, так и на основании моделей. Процесс каталитического восстановления нитратов до азота может быть охарактеризован при помощи аппарата формальной кинетики с нахождением числовых значений параметров уравнений математического описания.

На основании вышеизложенного можно предположить следующую схему реакции:



где k' – константа скорости гидрирования.

В ходе диссертационной работы было выполнено моделирование процесса разложения нитрат-иона на биметаллическом палладий-медном гетерогенном катализаторе на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ как подвергнутом ультразвуковому воздействию, так и без него. В качестве исходных данных для построения математических моделей использованы экспериментальные данные, полученные при нагрузке на катализатор $q = 3.65$ моль NO_3^- / моль Pd и температуре 15°C .

По результатам решения обратной задачи химической кинетики с применением явного интегрального метода для обоих катализаторов были выбраны кинетические модели (таблица 4), удовлетворительно описывающие кинетику гидрирования нитрат-иона (рисунки 5, 6).

Таблица 4 – Кинетические модели гидрирования нитрат-иона для используемых катализаторов

Катализатор	Модель	$k' *$	$\sigma \cdot 10^2 ***$
Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$W = k' \cdot X_1$	0.0376 ± 0.0006	0.9571
Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + УЗВ		0.0865 ± 0.0003	0.6722

* k' – кинетический параметр, 1/мин;

** σ – среднеквадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных.

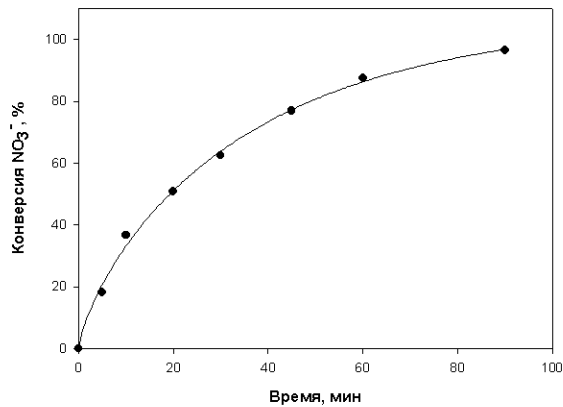


Рисунок 5 – Зависимость конверсии нитрат-иона от времени для катализатора Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

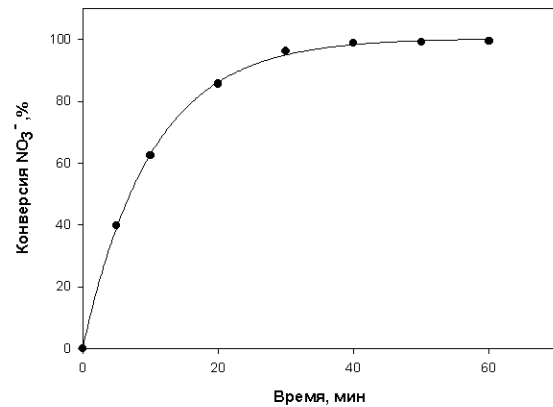


Рисунок 6 – Зависимость конверсии нитрат-иона от времени для катализатора Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + УЗВ

Из представленных результатов моделирования видно, что для обоих катализаторов в уравнение модели отсутствует знаменатель с адсорбционным параметром, это может говорить об отсутствии влияния сорбционных процессов на кинетику каталитической денитрификации.

С целью исследования температурной зависимости процесса разложения нитрат-ионов в ходе денитрификации при использовании палладий-медного катализатора была решена обратная задача химической кинетики при варьировании температуры процесса с нахождением кажущейся энергии активации как по экспериментальным данным, так и с использованием полученных моделей. Связь последней с температурой проведения химических реакций дается уравнением Аррениуса.

Результаты определения кинетического параметра процесса каталитической денитрификации, учитывающего концентрацию катализатора, при варьировании температуры для различных каталитических систем приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Кинетический параметр, учитывающий концентрацию катализатора, процесса каталитической денитрификации при варьировании температуры для катализатора Pd-Cu/ γ -Al₂O₃:

Температура, °С	Кинетический параметр, 1/мин	
	Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃	Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃ + УЗВ
15	0.0376	0.0864
20	0.0531	0.0947
30	0.1102	0.2301
40	0.1834	0.4028
50	0.3471	0.8532

Из данных таблицы 5 видно, что при повышении температуры каталитического процесса возрастает константа скорости реакции для обеих каталитических систем, что согласуется с уравнением Аррениуса. По экспериментальным данным с применением метода наименьших квадратов было предложено уравнение линейной регрессии, с использованием которого были вычислены параметры уравнения Аррениуса процесса каталитического восстановления нитрат-иона. Для катализаторов Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ и Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ + УЗВ кажущаяся энергия активации составила 49 и 52 кДж, предэкспоненциальный множитель равен 2.56×10^7 и 2.14×10^8 соответственно.

На основании моделей, представленных в таблице 4, и экспериментальных данных, полученных при варьировании температуры проведения процесса гидрирования для определения параметров уравнения Аррениуса, с использованием программного комплекса были рассчитаны кинетические параметры гидрирования нитрат-иона при различных температурах, при этом отмечена достаточно хорошая сходимость в пределах погрешности значений энергии активации, полученных по результатам моделирования и из экспериментальных данных. При этом повышение активности обработанного ультразвуком катализатора, по-видимому, происходит в результате увеличения числа активных центров.

Анализ совокупности полученных результатов позволяет предположить, что УЗВ на данные катализаторы вызывает количественные и качественные изменения активных центров. Используя вышеизложенный подход, можно вывести выражение для скорости реакции гидрирования нитрат-иона с участием активированного ультразвуком катализатора совпадающее с уравнением математической модели представленной в таблице 4.

Проведенные кинетические и физико-химические исследования гидрирования нитрат-иона на биметаллических палладий-медных катализаторах, как обработанных, так и необработанных ультразвуком, позволили установить:

- процесс гидрирования нитрат-иона на вышеуказанных катализаторах идет по сложному механизму, причем в результате взаимодействия растворителя и участников реакции на поверхности катализаторов образуются сложные реакционные комплексы;

- ультразвуковое воздействие на катализаторы вызывает изменение их каталитически активной поверхности, что ведет к изменению скорости реакции гидрирования.

ВЫВОДЫ

По результатам настоящей диссертационной работы можно сделать следующие выводы:

1. Изучены общие закономерности, определяющие направление и скорость химического разложения нитрат-иона в процессе каталитической денитрификации.

2. Определены оптимальные условия проведения процесса (температура – 15 °С, интенсивность перемешивания – 600 качаний реактора в минуту, начальная концентрация нитрат-иона – 1 г/л, содержание активного металла (палладия) в 1 литре реакционной смеси – 0.4682 г).

3. Исследован качественный и количественный состав получаемой реакционной смеси. Установлено, что при проведении процесса гидрирования нитрат-иона в оптимальных условиях в присутствии палладий-медной каталитической системы практически не образуются ионы аммония.

4. Синтезирован и изучен палладий-медный гетерогенный биметаллический катализатор на основе носителя γ -Al₂O₃, а также проведено его сравнение с палладий-цинковой и другими каталитическими системами.

5. Изучена кинетика процесса восстановления нитратов водородом до молекулярного азота в водной среде методом каталитического гидрирования с использованием микрогетерогенных каталитических систем на основе частиц палладия, нанесенных на различные носители. В качестве оптимального носителя был выбран оксид алюминия.

6. Исследовано влияние второго металла, нанесенного методом импрегнации на γ -Al₂O₃, содержащий частицы палладия, на кинетику процесса денитрификации. Установлено, что при использовании палладий-оловянной каталитической системы в качестве конечного продукта образуется аммиак. В экспериментах с использованием палладий-цинкового катализатора восстановление нитрат-иона проходило с более низкой скоростью по сравнению с палладий-медным.

7. Изучены возможности активации катализаторов ультразвуком и определены оптимальные параметры ультразвуковой обработки. Наилучшие результаты по конверсии нитрат-иона при одинаковой продолжительности опыта были получены при обработке катализатора ультразвуком с интенсивностью $I = 3 \text{ Вт/см}^2$ в течение 15 с. Показано, что при равной величине нагрузки катализатор Pd-Cu/ γ -Al₂O₃, обработанный ультразвуком, показывает большую степень конверсии за равный промежуток времени, чем необработанный катализатор Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.

8. Отработан экспрессный аналитический метод определения содержания нитрат-ионов. Используемый потенциометрический метод благодаря применению комбинированной электродной системы (нитратселективного электрода) дает возможность во время эксперимента проводить анализ содержания исходного реагента (нитрат-иона), что позволяет устанавливать кинетические закономерности процесса.

9. Проведено исследование используемых каталитических систем с помощью таких физико-химических методов, как метод лазерной дифракции, РФЭС, РФА, а также произведено определение поверхностных характеристик катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота, трансмиссионной электронной микроскопии и ИК-Фурье спектроскопией адсорбции СО. В исследуемых образцах около 90% пор являются мезопорами, при этом в реакционной смеси не обнаружены ионы аммония, что подтверждает гипотезу о том, что методика изготовления и природа подложки катализатора сильно влияют на состав и количество интермедиатов. Заявленные концентрации металлов на подложке подтверждены данными рентгенофлуоресцентного анализа. По данным РФЭС определено, что катализ осуществляется атомами палладия и меди в восстановленном состоянии, причем в образцах катализатора, подвергнутого УЗВ, соотношение $\text{Me}^0 : \text{Me}^{2+}$ увеличивается. При проведении анализа катализатора методом лазерной дифракции обнаружено, что происходит уменьшение количества частиц с размерами до 30 мкм и увеличение количества частиц с размерами 30 – 90 мкм, что согласуется с данными, полученными методом низкотемпературной адсорбции азота. В ходе ТЭМ

исследования были получены фотографии частиц катализаторов. Средний размер кластеров для катализатора до обработки ультразвуком составил 3.6 нм, после УЗВ – 4.6 нм. В результате ультразвуковой обработки катализатора происходит увеличение количества металлических кластеров на единицу поверхности, что согласуется с результатами рентгенофотоэлектронной спектроскопии. При сравнении спектров, зарегистрированных при адсорбции СО на обработанном ультразвуком и исходном образцах, видно, что полоса, принадлежащая валентным колебаниям молекул СО, адсорбированным на металлических компонентах в линейной форме, на обработанном образце смещается в сторону меньших частот. Это может быть связано с изменением соотношения восстановленных и окисленных форм активных металлов на поверхности каталитической системы под действием ультразвука, что подтверждается данными РФЭС анализа.

10. Математическая обработка экспериментальных данных позволила определить основные кинетические параметры процесса каталитической денитрификации. Предложены кинетические модели процесса для обеих каталитических систем.

11. На основании данных диссертационной работы получен патент “Способ приготовления Pd катализатора для гидрирования нитратов”. Изобретение может быть использовано в химической промышленности и при решении экологических проблем, возникающих в связи с очисткой промышленных и бытовых стоков.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Каталитическая технология денитрификации питьевых и сточных вод / Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Гавриленко А.В., Молчанов В.П. // Катализ и сорбция в биотехнологии, химии, химических технологиях и экологии. Материалы всероссийской заочной конференции. Вып. 6. Тверь, 2003. С. 24-25.

2. Исследование каталитических свойств металлосодержащих коллоидных систем на основе полиэтиленоксида-поли-2-винилпиридина / Гавриленко А.В., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Быков А.В. // Конференция студентов и аспирантов по химии и физике полимеров и тонких органических пленок, Тверь, 2003. С. 13.

3. Восстановление нитратов в водной среде / Гавриленко А.В., Усанова М.М., Сульман Э.М., Матвеева В.Г. // РХТУ, Успехи в химии и химической технологии, 2003, том XVII, №12, С. 74-77.

4. Разработка технологии каталитического восстановления нитратов в питьевых и сточных водах / Гавриленко А.В., Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Громова Н.Ю. // XI Региональные Каргинские чтения. Областная научно-техническая конференция молодых ученых "Химия, технология и экология", Тверь, 2004, С. 10.

5. Nanostructured metal polymeric catalysts in fine organic synthesis and water purification / E. Sulman, V. Matveeva, A.Gavrilenko, N. Gromova, M. Sulman, L. Bronstein, I. Tsvetkova, S. Sidorov, P.Valetsky // Modern trends in organoelement and polymer chemistry. International conference dedicated to 50th anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of organoelement compounds (INEOS), Russian Academy of Sciences. Moscow, Russia, May 30 – June 4, 2004. Book of Abstracts, O5.

6. Экспериментальное исследование механизмов каталитической денитрификации сточных вод / Гавриленко А.В., Потоцкая М.В., Сульман Э.М., Молчанов В.П. // Катализ и сорбция в биотехнологии, химии, химических технологиях и экологии. Материалы всероссийской заочной конференции. Вып. 6. Тверь. 2004. С. 40-41.

7. А.В. Гавриленко, В.П. Молчанов Каталитическое восстановление нитратов // Вестник Тверского государственного технического университета: Научный журнал. Вып. 5. Тверь: ТГТУ, 2004. С. 81-86.

8. А.В. Гавриленко Исследование процесса каталитической денитрификации воды // XII Региональные Каргинские чтения. Областная научно-техническая конференция молодых ученых "Химия, технология и экология", Тверь, 2005, С. 20.
9. А.В. Гавриленко, Э.М. Сульман Исследование и анализ механизмов процесса каталитической денитрификации // Известия ВУЗов, «Химия и химическая технология», 2005, Т. 48 (6), С. 105-108.
10. А.В. Гавриленко, Э.М. Сульман Основные методы денитрификации водных источников // Перспективы развития Волжского региона: Материалы Всероссийской заочной конференции. Вып. 7, Тверь. 2005, С. 28-32.
11. Development of the Technology of Nitrates Catalytic Reduction in Drinkable and Waste Water / Sulman E.M., Matveeva V.G., A.V. Gavrilenko, Sulman M.G. // 4 th International Conference on Environmental Catalysis, 5-8 June 2005 in Heidelberg/Germany, Book of Abstracts, P. 149.
12. Гавриленко А.В. Исследование и разработка технологии каталитической денитрификации для развития бытовых и промышленных систем рационального водопользования / А.В. Гавриленко, Э.М. Сульман, М.В. Потоцкая // Проекты развития инфраструктуры города. Вып. 5. Моделирование и анализ объектов городских инженерных систем. – Сб. научных трудов. – М.: Издательство Прима-Пресс-М, 2005, С. 93.
13. Development of the technology of drinkable and sewage water purification from nitrates / Gavrilenko A., Sulman E., Matveeva V., Molchanov V. // EuropaCat-VII, Bulgaria, Abstracts, 2005, Book of abstracts, P. 297.
14. Способ приготовления Pd катализатора для гидрирования нитратов / Сульман Э.М., Валецкий П.М., Гамза-Заде А.И., Цветкова И.Б., Гавриленко А.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сидоров С.Н., Анкудинова Т.В. Патент на изобретение № 2264857 Заявка № 2004122330 Приоритет изобретения 20 июля 2004. Зарегистрировано 27 ноября 2005.
15. А.В. Гавриленко Изучение кинетики каталитического восстановления нитратов // XIII Региональные Каргинские чтения. Областная научно-техническая конференция молодых ученых "Физика, химия и новые технологии", Тверь, 2006, С. 14.
16. Drinkable and Waste Water Nitrates Catalytic Reduction over Pd-based nanostructured polymer catalyst / Matveeva V., Sulman E., Gavrilenko A., Sulman M // 12th Nordic Symposium on Catalysis 28-30 May 2006. Trondheim, Norway, Book of Proceedings, P. 202.
17. А.В. Гавриленко, Хотеева Н.Н., Гаврилова С.А. Изучение восстановления нитратов. Влияние ультразвукового воздействия на каталитическую систему // XIII Региональные Каргинские чтения. Областная научно-техническая конференция молодых ученых "Физика, химия и новые технологии", Тверь, 2007, С. 13.
18. Каталитическая денитрификация – новый подход к очистке сточных вод / Гавриленко А.В., Хотеева Н.Н., Молчанов В.П., Смородина Ю.Е. // Инновационные технологии в управлении, образовании, промышленности "АСТИНТЕХ-2007": материалы Всероссийской научной конференции 18 – 20 апреля 2007 г.: в 2 ч. / сост. И.Ю. Петрова. Астрахань : ИД "Астраханский университет", 2007. Ч. 2. С. 218-221.
19. Gavrilenko A. Catalytic technology of nitrates reduction in waste water / Gavrilenko A., Sulman E., Matveeva V. // III International Conference "Catalysis: Fundamentals and Application" dedicated to the 100th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov ABSTRACTS Volume I Novosibirsk-2007 [Electronic recourses] : the materials of International Conferences, Novosibirsk, Russia, 4-8 July, 2007. – Novosibirsk, 2007. – 1 CD-ROM.