

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

REZUMAT

**DENITRIFICAREA AVANSATĂ A APEI PE CATALIZATORI
DE PALADIU SUPORTATI PE MATERIALE MEZOPOROASE**

Doctorand:
Simona-Bianca TRONCEA (GHIMIS)

Conducător de doctorat:
Prof. Dr. Vasile PARVULESCU

Comisia de doctorat:

Președinte: Prof. Dr. Camelia BALA

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Vasile PARVULESCU

Referenți oficiali:

1., de la
2., de la
3., de la

2020

Cuprins (corespunzător tezei de doctorat)

Capitolul I: Studiu bibliografic	4
I.1. Introducere	4
I.1.1. Poluarea apei	4
I.1.2. Îndepărtarea nitratilor din apele subterane.....	6
I.1.3. Tehnologii folosite pentru reducerea nitratilor.....	9
I.2. Reducerea catalitică a nitratilor/nitritilor	10
I.2.1. Catalizatori folosiți în denitrificarea apei.....	12
Catalizatori monometalici	12
Catalizatori bimetalici	14
I.2.2. Factorii care influențează procesul catalitic	22
Influența pH-ului.....	24
I.2.3. Mecanisme de reacție în cazul reacției de denitrificare	26
I.3. Suporturi catalitice.....	33
I.3.1. Materiale mezoporoase cu structură ordonată	33
I.3.1.1. Clasificarea materialelor mezoporoase	35
I.3.3. Metode de sinteză ale materialelor mezoporoase	39
I.3.3.1. Metoda de auto asamblare prin evaporare (EISA)	42
I.3.3.2 Metoda coprecipitării	48
Referințe.....	56
Capitolul II: Tehnici experimentale de caracterizare	59
II.1.Caracterizarea fizico-chimică	59
II.1.1 Caracterizarea structurală.....	59
II.1.1.1. Analiza elementară prin spectroscopie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-AES).....	59
II.1.1.2. Masuratori de N ₂ adsorbție-desorbție.....	60
II.1.1.3.Analiza termogravimetrică.....	64
II.1.1.4. Difractie de raze X	67
II.1.1.5. Reducere la temperatura programată (H ₂ -TPR).....	68
II.1.1.6. Spectroscopie Raman	71
II.1.1.7. Spectroscopie fotoelectroni cu raze X (XPS).....	75
II.1.1.8. Spectrometria de masă a ionilor secundari cuplată cu analizorul timpului de zbor (ToF-SIMS)	76

II.1.1.9. Microscopie (SEM, TEM)	79
II.1.1.10. Chemisorptie de H ₂	81
II.2. Studii cinetice ale reactiei de denitrificare	83
II.3. Conditii de operare analitice	90
II.3.1. Instalatia experimentală și metodele de lucru	90
II.3.2. Analiza produsilor de reacție	92
II.3.2.1 Cromatografie schimbatoare de anioni	92
II.3.2.2 Cromatografie schimbatoare de cationi	93
Chapter III: Sinteza suportului catalitic	97
III.1. Sinteza Ce _x Zr _{1-x} O ₂ (EISA)	97
III.1.1. Introducere	97
III.1.2. Partea experimentală	100
III.1.2.1. Sinteza suportului catalitic	100
III.1.2.2. Caracterizarea catalizatorului	101
III.1.3. Rezultate și discuții	102
III.1.3.1. Optimizarea condițiilor de evaporare a solventului	102
III.1.3.2. Optimizarea condițiilor de uscare	107
III.1.3.3. Optimizarea condițiilor de calcinare	111
III.1.4. Concluzii	114
Capitolul IV. Efect indus de suport asupra proprietăților catalitice ale particulelor de Pd în denitrificarea apei: Impactul caracteristicilor de suprafață și structurale ale suportului mesoporos de ceriu-zirconiu	116
IV.1. Introducere	116
IV.2. Experimental	118
IV.2.1. Sinteza catalizatorului	118
IV.2.1.1. Suportul Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	118
IV.2.1.2. Impregnarea Pd/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	118
IV.2.2. Caracterizarea fizico-chimică	119
IV.2.3. Masuratori catalitice	120
IV.3. Rezultate și discuții	120
IV.3.1. Influența metodei de sinteză a Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ asupra proprietăților structurale ..	120
IV.3.2. Reducibilitatea Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ dopat cu paladiu	128
IV.3.3. Proprietățile de suprafață	130

IV.3.4. Proprietatile catalitice ale Pd/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ in reactia de reducerea nitritilor folosind hidrogen.....	134
IV.4. Discutii.....	138
IV.5 Concluzii	142
References	143
Capitolul V. Proprietățile cinetice particulare ale Pd/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ dopat cu Cu in reacția de denitrificare: Impactul interacțiunii Pd-Cu vs proprietățile structurale ale Ce _x Zr _{1-x} O ₂	146
V.1. Introducere	146
V.2. Date experimentale	148
V.2.1.Caracterizare catalizator Pd-Cu/Ce _x Zr _{1-x} O ₂	148
V.2.2. Caracterizare fizico-chimica	148
V.2.3. Masuratori catalitice.....	149
V.3. Rezultate	150
V.3.1. Impactul proprietatilor structurale ale oxizilor micști de Ceriu-Zirconiu asupra proprietatilor catalitice in reactia de denitrificare.....	150
V.3.1.1.Conversia nitratilor si distributia produsilor de reactie folosind catalizatorul pre-redus Pd-Cu/CZ	150
V.3.1.2. Analiza cinetica.....	155
V.3.2. Proprietatile de suprafata si de continut ale catalizatorului pe baza de Pd-Cu... 157	
V.3.2.1.Proprietatile structurale si texturale ale Ceria-Zirconia sintetizati prin metoda EISA sau metoda co-precipitarii	157
V.3.2.2. Analiza TEM si EDS.....	158
V.3.2.3. Impactul adaugarii de paladiu si cupru asupra reductibilitatii catalizatorului.....	162
V.3.2.4. Analiza XPS a catalizatorului Pd-Cu/CZ	165
V.3.2.5. Analiza ToF-SIMS.....	169
V.4. Discutii	171
V.4.1. Impactul proprietatilor oxidative ale suportului asupra oxidarii amoniacului.....	172
V.4.2.Influenta procentului de Paladiu si cupru asupra proprietatilor catalitice	173
V.5. Concluzii.....	174
Referinte.....	175
Capitolul V. Proprietățile cinetice particulare ale Pd/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ dopat cu Cu in reacția de denitrificare: Impactul interacțiunii Pd-Cu vs proprietățile structurale ale Ce _x Zr _{1-x} O ₂	178
VI.1. Introducere.....	178
VI.2.Date experimentale.....	179

VI.3. Rezultate si discutii.....	180
VI.3.1. Caracterizarea fizico-chimica a catalizatorului pe baza de Pd depus pe oxidul mixt de ceriu si zirconiu si oxizii simplii CeO_2 si ZrO_2	180
VI.3.2. Cinetica reactiei de reducere a nitritilor si productia de amoniac	183
VI.3.3. Modelarea cinetica	187
VI.4. Concluzii	191
Capitolul VII. Concluzii generale	193

Introducere

Prezența nitraților în apă este, în momentul de față, o problemă comună în întreaga Europă. Reducerea catalitică a nitraților a fost sugerată în literatura de specialitate ca metodă promițătoare pentru eliminarea acestora, fără dezavantajele tehnologiilor convenționale. Acest proces constă în reducerea nitraților la azot folosind catalizatori bimetalici în prezența unui agent reducător.

Principalul obiectiv al acestei teze a fost studiul reducerii catalitice a nitraților în apă folosind hidrogen în mod sistematic, testarea mai multor catalizatori metalici și compoziția acestora, condițiile de preparare și suporti, concentrându-se pe utilizarea $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ca suport și clarificând unele aspecte cinetice.

Pentru atingerea acestui obiectiv, în teza au fost studiate:

- i) optimizarea căilor de sinteză ale suporturilor catalitice;
- ii) caracterizarea catalizatorului prin tehnici complementare, cum ar fi:

ICP-AES, BET, TGA, XRD, H_2 -TPR, XPS, TEM, SEM, Raman, Tof-SIMS, analiza chemisorbției H_2 și rezultatele catalitice;

- iii) testarea catalizatorilor obtinuti in reactia de denitrificare a apei;
- iv) identificarea produsilor de reactie;
- v) studiul proceselor cinetice.

Teza de doctorat este structurata in doua părți: prima parte este dedicată unei analize critice a datelor de literatură (Capitolul I) și o scurtă descriere a tehnicilor de analiză utilizate pentru caracterizarea materialelor (Capitolul II).

Partea a doua, formată din următoarele 4 capitole (Capitolele II, IV, V, VI) descrie rezultatele experimentale, iar Capitolul VII prezintă concluziile generale ale tezei.

Capitolul I

Poluarea provenită din surse domestice, agricole și industriale rămâne o problemă, în ciuda progreselor reale, din cauza directității prin deversări sau prin răspândirea indirectă a îngrășămintelor cu azot și a pesticidelor prin percolare de la depozitele vechi sau din surse industriale. În Europa, aproximativ o treime din apele subterane depășesc în prezent limitele acceptate de nitrați. Conținutul mare de azot și fosfor din aceste ape (inclusiv râurile) poate duce la eutrofizare care provoacă modificări ecologice. Acestea ar contribui la dispariția speciilor de plante și animale și vor avea impacturi negative asupra sănătății oamenilor [4,5].

De exemplu, Figura I.2. ilustrează principalele surse de poluare cu azot a mediului acvatic.

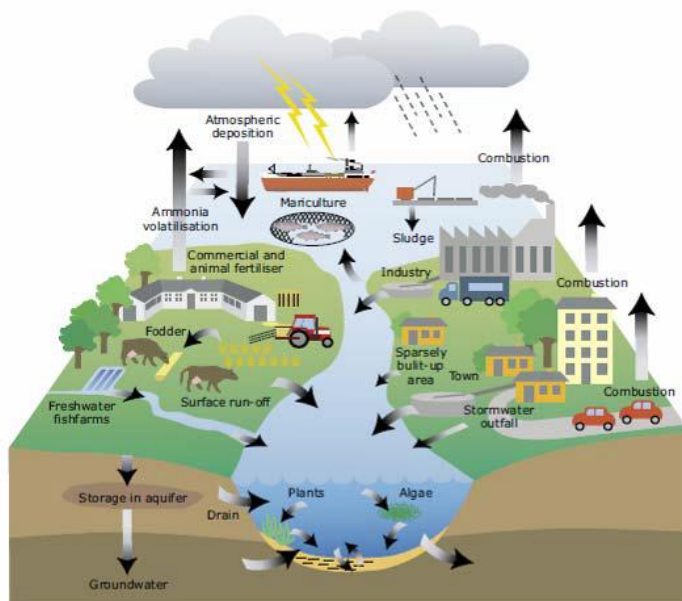


Figura I.2. Surse de poluare cu azot a mediului acvatic. [4]

Reducerea nitraților în prezența hidrogenului folosind un catalizator solid mai oferă, așadar, un proces alternativ și avantajos din punct de vedere economic la tratamentul biologic, ca mijloc de purificare a fluxurilor de apă potabilă. Principalul dezavantaj al acestui proces este formarea amoniacului ca produs secundar, care este, de asemenea, nedorit în apă de băut [4,12,13].

I.2. Reducerea catalitică nitrților/nitraților

Reducerea chimică a nitrților folosind un catalizator (metoda de reducere catalitică) a fost introdusă pentru prima dată la sfârșitul anilor '80. În consecință, în prezența unui catalizator, azotatul este redus cu hidrogen. Principalul avantaj al denitrificării catalitice în comparație cu alte tehnici comerciale este costul redus de gestionare a deșeurilor. În plus, procesul se desfășoară în general la temperatura camerei și la presiunea atmosferică; deci este un proces eficient din punct de vedere energetic. Fezabilitatea tehnică și economică a hidrogenării catalitice a nitratului / nitritului în apă a fost deja demonstrată la siturile de apă subterană la scară înaltă [16]. Organizația Mondială a Sănătății a stabilit: $50 \text{ mg} / \text{L}^{-1} \text{NO}_3^-$, $0,5 \text{ mg} / \text{L}^{-1} \text{NO}_2^-$ și $0,5 \text{ mg} / \text{L}^{-1} \text{NH}_4^+$ [16]. Cei mai activi și selectivi catalizatori pentru reducerea nitrților, au fost considerați perechile Pd-Cu, Pd-Sn și Pt-Cu. Cu toate acestea, există încă lipsuri din punct de vedere al selectivității față de azot.

Metodele pentru prepararea acestor catalizatori sunt impregnarea ambelor săruri metalice pe suport sau adăugarea succesivă a sării metalice. Pentru ambele metode de preparare

este imposibil să se asigure formarea numai a particulelor bimetalice [19]. Utilizarea catalizatorilor monometalici (Pd sau Pt) depuse pe suporturi reducătoare (SnO_2 , TiO_2 , CeO_2 și argilele pilonate) folosind CO_2 favorizează creșterea activității pentru reducerea nitraților. În ceea ce privește selectivitatea N_2 , ca și componentă a metalului nobil al catalizatorilor bimetalici, paladiul și platina au furnizat valori similare. Totuși, activitatea pentru reducerea nitraților a fost mult mai mare folosind catalizatori pe bază de Pd [33, 37, 38]. Astfel, s-a ajuns la concluzia că rata de reducere a nitraților și selectivitatea în produșii finali de reacție sunt afectate în mod semnificativ de dispersia particulelor pe suport, de mărimea particulelor și de formarea de aglomerate sau aliaje. Acești factori, care depind puternic de metoda de preparare, procentul de depunere al metalelor și raportul Pd: Me (Me = Cu, In sau Sn), determină distanța dintre situsurile active ale paladiului și metalul nobil, influențând interacțiunile dintre reactanți și catalizatorul. [33]



Figura I.5. Modele propuse pentru Pd și Pd-Cu [33,40]

Aceste concluzii susțin faptul că optimizarea încărcării metalelor și raportul Pd:Me al catalizatorilor sunt factori foarte importanți pentru îmbunătățirea ratei de reducere catalitică a nitraților.

I.3.3.1. Metoda de auto-asamblare prin evaporare (EISA)

Metoda EISA propusă inițial de Brinker și colegii [62], este efectul proceselor care se desfășoară la formarea de pelicule de silice mezostructurate. Pornind de la soluții diluate, o mesofază lichidă cristalină (LC) se formează treptat după evaporarea solventului. Formarea unei rețele anorganice în jurul acestei faze LC permite formarea hibrizilor mezostructurați bine definiți, care prezintă o segregare a domeniilor organice și minerale la nano-scală. Această procedură permite evitarea problemelor de difuzie întâlnite la infiltrarea unei structuri reale de LC cu un precursor metalic (figura I.14., Ruta A). [62]

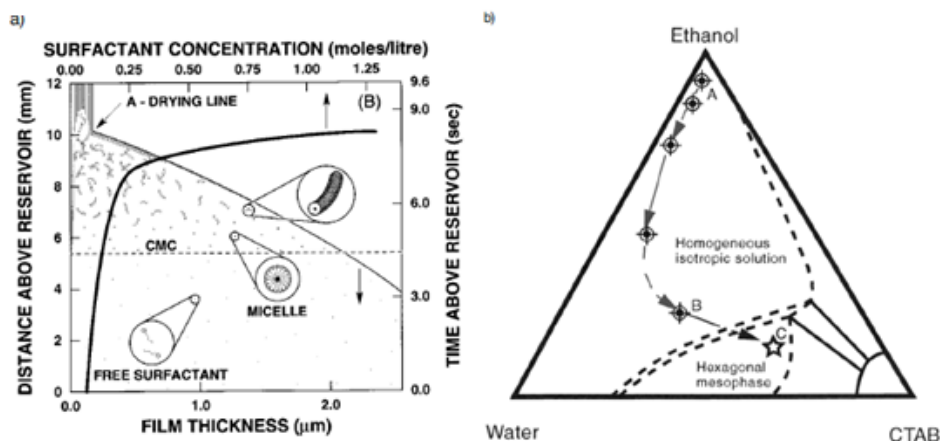


Fig. I.14.a) Profilul de subțiere a peliculei în stare constantă stabilit în timpul acoperirii unui fluid complex care cuprinde silice, tensioactiv, alcool și apă solubile. Concentrația inițială a agentului tensioactiv co<<<<< cmc. Concentrația de agent tensioactiv crește odată cu distanța deasupra suprafeței rezervorului [74]. b) Traiectoria aproximativă realizată în spațiul fazei etanol / apă / CTAB în timpul învelișului. Punctul A corespunde compoziției inițiale a soluției antrenate, punctul B este aproape de linia de uscare, iar punctul C corespunde filmului uscat. Calea calculată prin combinarea rezultatelor experimentelor de sondă in situ și a elipsometriei imagistice și a suprapunerii datelor pe diagrama fazelor experimentale. [74]

Capitolul II: Tehnici experimentale

O caracterizare completă a materialelor sintetizate necesită o colecție de informații dintr-o serie de tehnici fizice, chimice și spectroscopice. Prin urmare, o caracterizare structurală și fizico-chimică adecvată a catalizatorilor poate oferi o informație valoroasă pentru o mai bună înțelegere a comportamentului catalizatorilor în termeni de stabilitate, activitate și selectivitate. Astfel, au fost utilizate o gamă largă de tehnici de caracterizare: de ex. i) tehnici de difracție cu raze X (XRD) (care oferă informații despre dispersia și compoziția particulelor de metal din catalizatori și suporturi); ii) metoda BET (SBET) (care calculează suprafața specifică din izotermele de adsorbție N_2); iii) microscopie electronică de transmisie (TEM) (oferind distribuția de mărime a particulelor metalice); iv) fluorescență cu raze X (oferind conținutul de metal și raporturile elementare ale catalizatorilor); v) spectre fotoelectronice cu raze X (XPS) (care indică evoluția oxidării și a stării chimice a fazelor active și energia de legare a diferitelor niveluri ale miezului elementului); vi) chemisorbția CO (care dă diametrul mediu al cristalitului de metal și dispersia metalului în probele reduse din metoda dublă izotermă); vii) Chemisorbție de H_2 (măsurarea dispersiei paladiului și a modelului emisferic); viii) reducerea programată la temperatură a hidrogenului (H-TPR) (care permite investigarea reductibilității metalelor din catalizatori) [33].

Capitolul III: Sinteza suportului catalitic

Scopul cercetării descrise în acest capitol a fost optimizarea condițiilor de sinteză ale materialelor mezostructurate, și anume oxizi micști pe bază de $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ folosind metoda de auto-asamblare prin evaporare. Pentru a clarifica acest proces, au fost considerate trei obiective: (a) optimizarea condițiilor de evaporare a solventului, (b) optimizarea procesului de uscare și (c) optimizarea condițiilor de calcinare.

III.1.2. Datele experimentale

III.1.2.1. Sinteza suportului catalitic

Metoda de auto-asamblare prin evaporare (EISA) este o metodă care asigură controlul dimensiunii porilor și o bună cristalinitate a materialelor. Experimentele de preparare au folosit un solvent volatil cu capacitatea de a întârzia atât hidroliza cât și ratele de condensare ale speciilor metalice. Un astfel de comportament este recomandat pentru formarea mezostructurilor ordonate. Prin evaporarea solventului, agentul tensioactiv devine puternic concentrat conducând la un cristal lichid care încorporează speciile anorganice și în final la obținerea unor mezostructuri compuse ordonate [24]. Controlul acestui pas important permite îmbunătățirea proprietăților texturale ale oxizilor mixți vizați. Produsul anorganic este apoi solidificat printr-un post-tratament. Ultima etapă a procesului este îndepărtarea polimerului prin calcinare. Pot fi astfel generați oxizi metalici în amestec cu pori deschiși.

Sinteza constă în dizolvarea a 0.5g Pluronic P123 ($M_{av}=5800$, EO20PO70EO20, Aldrich) în 10 ml de etanol. Mai departe, se adaugă cantitativ $\text{CeNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) și $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), pentru a obține un oxid mixt cu raportul atomic Ce:Zr=1:1

După agitarea timp de 3 ore la temperatura camerei, soluția omogenă a fost transferată într-un cuptor la temperatura și umiditatea dorite, temperatura: 40°C, umiditatea relativă: S1(40%rH), S2(50%rH), S3(70%rH).

Evaporarea solventului a fost efectuată într-o cameră climatică. După 48 de ore de îmbătrânire, gelul format a fost uscat la 100 ° C timp de 24 de ore. După 48 de ore de îmbătrânire, gelul a mai fost uscat la diferite temperaturi. În consecință, probele au fost notate ca:

S2. 1.- 60°C, 24h,

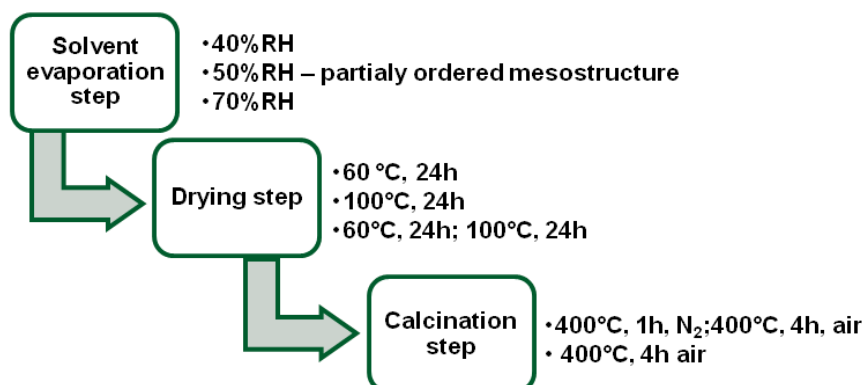
S2. 2.- 100°C, 24h,

S2. 3.- 60°C, 24h; 100°C, 24h

Calcinarea a avut loc prin creșterea temperaturii de la temperatura camerei la 400°C cu o rampă de 1°C min⁻¹. După ce a ajuns la 400°C, această temperatură a fost menținută pentru 4h. Suporturile catalitice au fost denumite astfel: $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ S1(40%rH), $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

S2(50%rH) și $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ S3(70%rH) .Parametrii integului proces sunt descriși in Schema III.1.

Schema III. 1. Etapele sintezei EISA



Conform proceselor descrise în acest capitol, am selectat ca și condiții optime pentru sinteza suportului catalitic, următoarele condiții:

- Pentru etapa de evaporare a solventului, 50%rH, 48 h, in camera climatică;
- Pentru etapa de uscare, 60 ° C ,24 și 100 ° C, 24h;
- Pentru etapa de calinare, 400⁰C, in aer, pentru 4h.

Analiza XRD la unghi mic a suporturilor uscate evidențiază prezența mezostructurată parțial ordonată pentru suporturile sintetizate prin utilizarea metodei EISA, contrar aceluiași suporturi sintetizate folosind metoda clasică de coprecipitare.În ceea ce privește calea de optimizare, etapele de uscare au fost de asemenea importante și etapa de evaporare a solventului a fost găsită ca fiind : 60 ° C ,24 and 100 ° C, 24h.După calcinare la 400⁰C, în aer, timp de 4 ore, se menține structura parțial ordonată.Aceste suporturi vor fi impregnate și utilizate ca și catalizator pentru reacția de denitrificare a apei, așa cum putem vedea în capitolele următoare.

Capitolul IV. Efect indus de suport asupra proprietăților catalitice ale particulelor de Pd în denitrificarea apei: Impactul caracteristicilor de suprafață și structurale ale suportului mesoporos de ceriu-zirconiu

In acest capitol este prezentată influența suportului catalitic asupra proprietăților catalitice ale particulelor de Pd în reducerea nitriților în faza apoasă efectuată la 20°C. Oxidul mixt de ceriu-zirconiu ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$)ca suport a fost preparat conform metodelor de auto-asamblare induse de evaporare si co-precipitare și apoi calcinat în aer la 400 ° C. Caracterizările de masă și de suprafață au arătat o structură tetragonală preferențială pentru oxidul mixt preparat prin metoda EISA care prezintă o îmbogățire cu zirconiu de suprafață, în timp ce metoda coprecipitării duce la o neomogenitate puternică în compoziție cu segregarea

structurii fluorice a CeO_2 care coexistă cu oxid mixt. Ca urmare, se constată unele abateri semnificative la compoziția suprafeței, cu îmbogățirea ceriului de suprafață, corespunzând unei formări mai mari de posturi vacante anionice reflectate de raportul $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ mai mare pe probele reduse la 300°C . Astfel de modificări structurale au, de asemenea, o oarecare consecință asupra proprietăților texturale cu distribuția mărimii monomodale a porilor pe CZ (EIZA), în timp ce CZ (COP) este caracterizată de o distribuție bimodală cu pori mai mari, probabil asociați cu formarea CeO_2 . Toate aceste schimbări pot modifica impregnarea de paladiu care s-a găsit mai slab dispersată pe CZ (COP) indiferent de temperatura de reducere, adică 300°C sau 500°C sub hidrogen pur.

IV.2.1.1. Suportul catalitic $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

Suportul catalitic $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ a fost sintetizat conform celor 2 protocoale experimentale. Primul protocol, și anume metoda EISA a fost descris în Capitolul III. Pentru al doilea protocol, metoda co-precipitării (COP), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se dizolvă în apă distilată și se amestecă sub agitare magnetică continuă la 60°C . Sărurile de Ce și Zr vor precipita prin adăugarea în picătură a unei soluții de amoniac până la $\text{pH} = 10$, iar suspensia se ține sub agitare tip de 4 h. Precursorul solid se spală cu apă distilată de câteva ori înainte de a se lăsa la temperatura camerei pentru 48h, apoi se usucă la 120°C pentru 24h[23].

Precursorii solizi oxi-hidroxizi obținuți prin aceste 2 metode, se vor calcina în aer la 400°C pentru 4 ore. Temperatura se crește progresiv cu un gradient de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

IV.2.1.2. Impregnarea suportului catalitic $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ cu Pd

Catalizatorii monometalici au fost preparați prin impregnare folosind soluții apoase de azotați de Pd ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich) cu ajustarea concentrației astfel încât să se obțină un procent de 2.3 wt.% sau 0.46 wt.%Pd [24]. După impregnare, precursorii au fost uscați în aer la 105°C , peste noapte, calcinați în aer la 400°C pentru 2 ore, iar în final reduși în hidrogen pur la 300°C sau 500°C pentru 4 ore cu o rată de încălzire de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ și debit de H_2 de $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Catalizatorii reduși au fost denumiți după cum urmează: xPd/CZ(EISA) and xPd/CZ(COP) unde x reprezintă procentul de paladiu depus pe suport și este egal cu: 0.46 sau 2.3 wt.%.

IV.2.3. Măsurătorile catalitice

Reacția de reducere a nitriților a fost realizată într-un reactor de 250 ml, echipat cu un agitator magnetic care funcționează la presiunea atmosferică. 80 sau 400 mg de catalizator sub formă de pulbere, cu dimensiunea medie a particulelor de $250\text{ }\mu\text{m}$, au fost introduși în reactor și apoi alimentați cu H_2 pur timp de 1 oră la temperatura camerei. În a doua etapă, în sistem au fost adăugați 40 ml de apă ultrapură sub un debit de H_2 ($200\text{ mL} / \text{min}$) timp de 1 oră. După

aceea, s-au introdus 10 ml soluție de nitriți (500 mg / L sau 100 mg / L) și suspensia a fost agitată cu o viteză de rotație setată la 700 rpm. Experimentul a fost realizat la 20 ° C cu un debit de H₂ de 200 ml / min. Concentrația de nitriți a fost monitorizată printr-un cromatograf ionic (Metrohm 844 UV / VIS Compact IC-Column Metrosep A Supp 16-250 / 4.0). Concentrația ionilor de amoniu a fost măsurată folosind un cromatograf ionic (Metrohm 861 Advanced Compact IC - coloană Metrosep C 6 -250 / 4.0).

IV.3.4. Proprietățile catalitice ale Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ în reacția de reducere a nitriților folosind H₂

IV.3.4.2. Selectivitatea prin prisma formării ionilor de amoniu

Informații semnificative sunt, de asemenea, legate de selectivitatea probelor de Pd / CZ cu formarea de produse secundare nedorite, cum ar fi amoniacul. Așa cum se arată în Fig. IV 14, Pd / CZ se comportă diferit imitând selectivitatea înregistrată pentru Pd / CeO₂ cu o curbă de tip vulcan care sugerează apariția proceselor secvențiale care implică formarea și consumul de amoniac. Informații suplimentare legate de implicarea proceselor secvențiale pot fi obținute:

- (i) Concentrația ionilor de amoniu scade treptat, în timp ce nitriții sunt convertiți complet, așa cum este exemplificat pe 0,46Pd / CZ (EISA), ceea ce ar putea exclude o reacție ipotetică redox directă între NH₄⁺ și NO₂⁻ contrar ipotezelor anterioare [63].
- (ii) Calitativ, consumul secvențial de ioni de amoniu pare să se producă mai ușor pe catalizatorul redus la 500 ° C prin compararea concentrației de amoniu la maxim și la sfârșit după 6 ore de reacție. Așa cum este exemplificat, acest proces de reacție secvențial nu are loc semnificativ la catalizatorul 0,46Pd / CZ (COP) redus la 300 ° C.

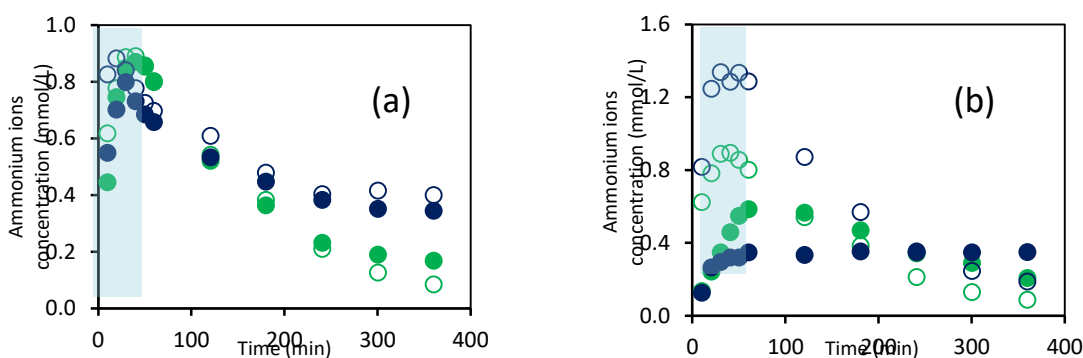


Fig. IV. 14. Influența procentului de Pd și a temperaturii de reducere asupra profilelor de concentrație ale ionilor de amoniu față de timpul format în timpul reducerii nitriților de hidrogen în condiții de lot: (a) pe Pd / CZ (EISA) și (b) Pd / CZ (COP) – simbol plin, reducerea completă la 300 ° C, simbol gol, reducerea la 500 ° C - 0,46% wt Pd în albastru și 2,3 wt % Pd în verde.

Tabelul IV. 3. Măsurători inițiale ale vitezei de reacție la 20°C folosind Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (0.46Pd/CZ și 2.3Pd/CZ) în timpul reacției de reducere a nitritilor la azot.

Catalizator	T _{Red.} (°C)	d _{Pd} (nm)	Viteza inițială (mol.h ⁻¹ .g _{Pd} ⁻¹)	TOF (h ⁻¹)	Interfacial rate (10 ⁻¹² μmol.s ⁻¹ .cm ⁻¹)	NH ₄ ⁺ ^a la max	NH ₄ ⁺ ^b la sfarsitul reacției
2.3Pd/CZ(EISA)	300	6.1	5.0×10 ⁻²	29.3	8.4	15.8	3.0
2.3Pd/CZ(COP)	300	10.9	4.6×10 ⁻²	47.6	24.2	10.5	3.5
0.46Pd/CZ(EISA)	300	8.6	11.6×10 ⁻²	95.2	38.2	14.2	6.2
0.46Pd/CZ(COP)	300	10.2	1.9×10 ⁻²	33.8	30.3	6.1	6.3
2.3Pd/CZ(EISA)	500	19.9	3.4×10 ⁻²	64.4	75.1	16.0	1.7
2.3Pd/CZ(COP)	500	49.3	3.7×10 ⁻²	175.9	499	16.0	1.7
0.46Pd/CZ(EISA)	500	31.7	15.8×10 ⁻²	474.6	886	15.4	7.0
0.46Pd/CZ(COP)	500	30.1	2.6×10 ⁻²	74.0	130	24.0	3.3

^aConcentratia de amoniu formata la maximum exprimata in mg/L

^b Concentratia de amoniu rezidual format la sfarsitul reacției exprimata in mg/L

Așa cum s-a demonstrat în acest capitol, implementarea diferitelor metode pentru prepararea Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ poate duce la obtinerea de solide care prezintă proprietăți diferite de masă și suprafață, care pot influența natura și extinderea interacțiunilor cu paladiul. În ceea ce privește proprietățile structurale, metoda de auto-asamblare indusă prin evaporare conduce în principal la stabilizarea structurii tetragonale pentru oxizii micști de ceriu-zirconiu fără o neomogenitate detectabilă în compoziția sa. După cum s-a arătat, rata normalizată exprimată pe gram de paladiu oferă o informație de ansamblu care, fără îndoială, arată superioritatea catalizatorului 0,46Pd / CZ (EISA) redus la cea mai mică temperatură, adică 300 ° C, ceea ce formal nu este util pentru a diferenția dimensiunea particulelor sau rolul jucat de interfața metal-suport. În mod surprinzător, rata normalizată exprimată pe gram de paladiu măsurată pe catalizatorii reduși la 500 ° C este comparabilă, verificând încă performanțele cele mai ridicate ale 0,46Pd / CZ (EISA), în timp ce, la o temperatură de reducere mai ridicată, creșterea densității posturilor vacante anionice împreună cu un caracter metalic mai mare ar trebui să îmbunătățească viteza de reacție [14]

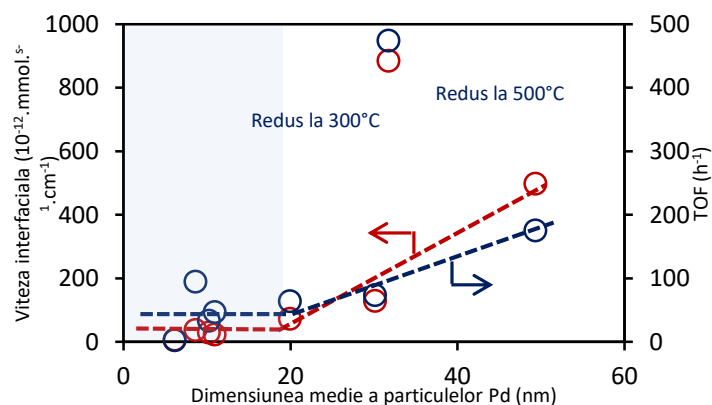


Fig. IV.15. Comparația dintre TOF și ratele de interfață față de dimensiunea medie a particulelor de Pd pe Pd / CZ

IV.5 Concluzii

Măsurătorile catalitice arată o reducere mai rapidă a nitraților pe catalizatorii reduși la 500 ° C cu o producție proeminentă de amoniac în stadiul incipient al reacției, în detrimentul azotului. Un comportament de selectivitate fără precedent este observat cu un consum secvențial de amoniac promovat pe Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ indiferent de metoda de preparare. Modificările observate în vitezele de reacție depind puternic de pre-reducerea care duce la îmbunătățiri semnificative atunci când pre-reducerea este efectuată la 500 ° C. Comparția valorilor TOF și a interfețelor exprimate pe cm, care reflectă lungimea perimetrului particulelor de Pd metalice, față de mărimea particulelor nu oferă dovezi clare pentru a privilegia prevalența factorilor structurali sau electronici care ar putea guverna proprietățile catalitice, dar evidențiază superioritatea catalizatorului 0,46Pd / CZ (EISA) comparativ cu toate celelalte materiale. Cu toate acestea, se pare că nu există dovezi puternice care să demonstreze că suporturile catalitice ar participa direct la reacție, în special pe suportul EISA care stabilizează o structură tetragonală cunoscută pentru a prezenta proprietăți redox mai mici decât forma cubică. Acest lucru pare în concordanță cu studiile anterioare care au arătat că reducerea nitriților ar avea loc prin mecanismul clasic care implică doar site-uri metalice, implicarea vacanțelor de oxigen fiind mai evidentă pentru reducerea nitraților la nitriți.

Capitolul V. Proprietățile cinetice particulare ale Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂ dopat cu Cu în reacția de denitrificare: Impactul interacțiunii Pd-Cu vs proprietățile structurale ale Ce_xZr_{1-x}O₂

Obiectivul general al acestui capitol a fost investigarea naturii interacțiunilor dintre Cu și Pd, la încărcare mică și ridicată a metalelor, asupra reducerii catalitice a nitraților cu H₂ cu oxizi mici CeO₂-ZrO₂ ca suport catalitic. Metoda convențională a coprecipitării și metoda de auto-asamblare indusă de evaporare mai inovatoare pentru prepararea CeO₂-ZrO₂ pot duce la diferite caracteristici structurale și texturale [27] care ar putea modifica *a priori* natura interacțiunilor cu Pd și Cu. Consecințele asupra cineticii vor fi discutate în prezentul capitol.

V.2. Datele experimentale

Catalizatorii au fost sintetizați conform metodelor descrise în capitolele anterioare. De asemenea măsurătorile catalitice au fost descrise în capitolul IV.

V.3.1.1. Conversia nitraților și distribuția produșilor de reacție pentru Pd-Cu / CZ redus la 300°C

După cum se observă în tabelul V.1., metoda de preparare a materialului suport (EISA vs. metoda coprecipitării) și încărcarea paladiului influențează proprietățile catalitice cu o rată normalizată mai mare pe 1Pd / CZ (EISA).

Tabelul V. 1. Caracteristicile cinetice ale Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (0.46Pd/CZ și 2.3Pd/CZ) în timpul reacției de reducere a nitritului folosind H₂ [1].

Catalizator	T _{Red.} (°C)	Viteza initiala de reacție (mol.h ⁻¹ .g _{Pd} ⁻¹)	TOF (h ⁻¹)	Concentratia de NH ₄ ⁺ (μmol.L ⁻¹)	
				la max ^a	la sfarsitul reactiei ^b
5Pd/CZ(EISA)	300	5.0×10 ⁻²	29.3	929	176
5Pd/CZ(COP)	300	4.6×10 ⁻²	24.2	617	206
1Pd/CZ(EISA)	300	11.6×10 ⁻²	38.2	825	365
1Pd/CZ(COP)	300	1.9×10 ⁻²	30.3	359	370

^a concentratia de amoniac format la maximum

^b concentratia de amoniac rezidual format la sfarsitul reacției

Examinând profilul de concentrație al ionilor de amoniu, se observă diferite regimuri în funcție de progresul reacției. Întotdeauna, o producție mult mai rapidă de amoniac are loc în stadiul incipient al reacției pe 5Pd-1Cu / CZ (EISA) decât pe 5Pd-1Cu / CZ (COP), care ar putea fi alocate unui număr mai mare de stări active de metal bogat în electroni[21], deja în conformitate cu consolidarea interacțiunii metal-suport. În mod surprinzător, 5Pd-1Cu / CZ (EISA) prezintă un comportament cinetic particular legat de o scădere accentuată a concentrației de amoniac care duce la cea mai mică valoare a concentrației reziduale după 6h reacție, adică 187 ppm. Observații similare caracterizează de asemenea 5Pd-1Cu / CZ (COP) dar într-o măsură mai mică, concentrația reziduală de amoniac stabilizându-se aproape de 331 ppm. O astfel de comparație subliniază apariția unei reacții secundare care implică amoniac. Este demn de menționat că tendința opusă caracterizează catalizatorii cu Pd și Cu cu încărcare redusă. Interesant este că nu se observă un consum succesiv de amoniac pe 1Pd-0,2Cu / CZ (EISA), în timp ce se produce semnificativ pe 1Pd-0,2Cu / CZ (COP) corelat cu o stabilizare a concentrației de nitriți și sugerează că amoniacul ar putea fi re-oxidat în mod preferențial în N₂ pe seria Pd-Cu / CZ (EISA) și nitriții pe Pd-Cu / CZ (COP).

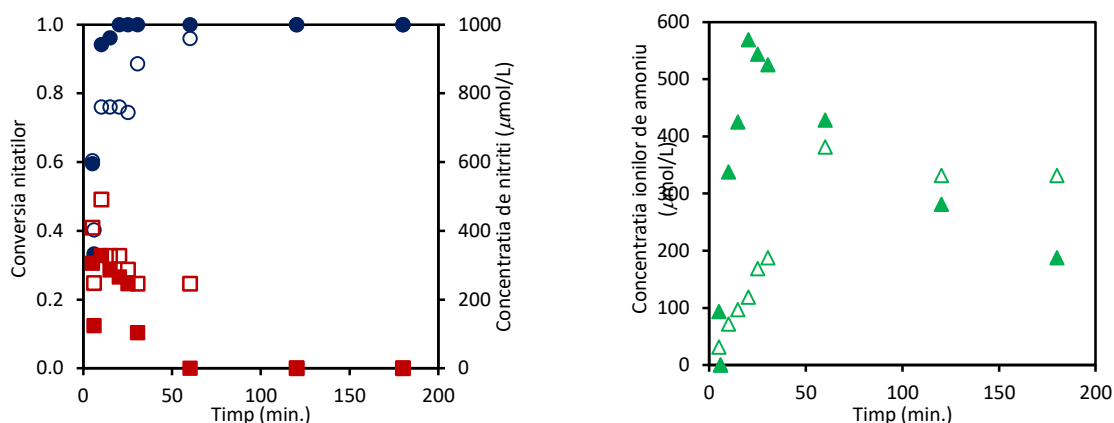


Fig. VI.1. Proprietatile catalitice ale 5Pd-1Cu/CZ(EISA) (simbolurile pline) si 5Pd-1Cu/CZ(COP) (simbolurile goale) pre-reduși la 300°C: Conversia azotatului (cerc); concentratia nitritilor (patrat); concentratia amoniac (triunghi).

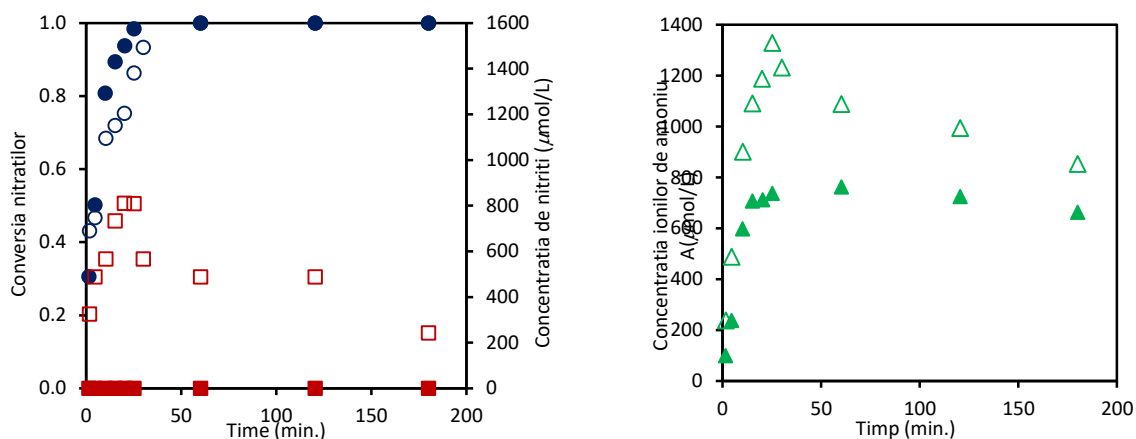


Fig. VI. 2.Proprietatile catalitice ale 5Pd-1Cu/CZ(EISA) (simbolurile pline) si 5Pd-1Cu/CZ(COP) (simbolurile goale) pre-reduși la 500°C: Conversia azotatului (cerc); concentratia nitritilor (patrat); concentratia amoniac (triunghi).

V.3.1.2. Analiza cinetică

Cinetica reacției de reducere general a nitraților a fost studiată pentru a obține mai multe informații asupra rolului specific jucat de cupru și paladiu și de interacțiunile lor potențiale care le-ar putea modifica proprietățile catalitice intrinseci. Așa cum am menționat mai sus, reducerea globală a nitraților poate fi considerată un proces de reacție în două etape, prin producerea nitriților și consumul lor ulterior în conformitate cu următorul mecanism de reacție secvențială: $\text{NO}_3^- \xrightarrow{k_1} \text{NO}_2^- \xrightarrow{k_2} \text{produsi hidrogenati (N}_2 \text{ si NH}_3\text{)}$.

În această secvență, nu am avut în vedere reacțiile secundare care implică potențiala re-oxidare a amoniacului la nitriți și azot. Putem presupune o cinetică a pseudonimului de prim ordin pentru reducerea nitraților și nitriților, în acord cu investigațiile anterioare [29-31], ceea ce facilitează rezolvarea ecuației diferențiale de primul ordin Ecuația (4).

$$\frac{d[\text{NO}_2^-]_t}{dt} = k_1[\text{NO}_3^-]_t - k_2[\text{NO}_2^-]_t \quad (4)$$

$$\text{unde} \quad [\text{NO}_3^-]_t = [\text{NO}_3^-]_0 \exp(-k_1 t) \quad (5)$$

Constanta de viteză k_1 din Tabelul 3 poate fi estimată din Ecuația(5) folosind concentrația de nitrați măsurată față de timp din Fig.1 și 2. După cum s-a observat, cele mai mari valori au caracterizat seria Pd-Cu / CZ (EISA). Integrarea Ecuației.(4) duce la Ecuația(6) pentru a descrie evoluția concentrației de nitriți în timp. Acest maxim, de obicei, corespunde unui derivat aproape nul, care duce la (Ecuația (7) și permite o estimare aproximativă a constantei de viteză k_2 .

$$[\text{NO}_2^-]_t = \frac{k_1[\text{NO}_3^-]_0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (6)$$

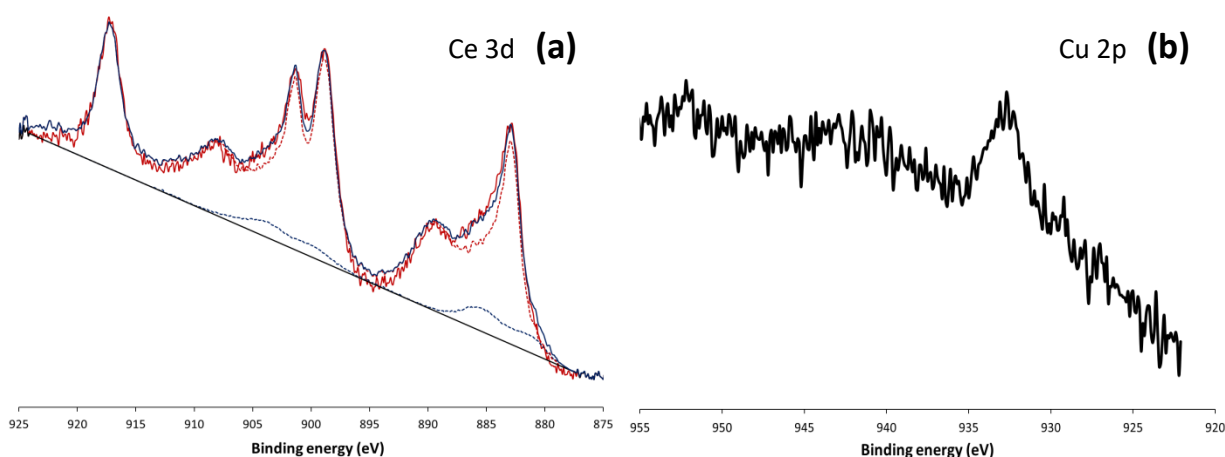
$$t_{\text{opt}} = \frac{\ln k_1/k_2}{(k_1 - k_2)} \quad (7)$$

Valorile k_1 și k_2 obținute prin această metodă pot fi utilizate ca valori de intrare pentru o optimizare statistică ulterioară conform unei metode clasice cel puțin pătrate. Valorile constante ale ratei optimizate obținute atunci când $\Sigma(r_{\text{exp}} - r_{\text{cal}})^2$ tind spre minim sunt raportate în tabelul 3. După cum se vede, acești parametri cinetici nu invalidează ratele normalizate estimate anterior, dar clarifică rolul specific al cuprului și paladiului în procesul de reducerea totală. Pare evident că valorile pentru k_1 nu sunt sensibile la încărcarea cuprului și modificările aferente dispersiei Cu, deoarece reducerea nitraților este recunoscută ca fiind sensibilă la structură. Valoarea mai mică obținută folosind Pd-Cu / CZ (COP) ar putea fi explicată în mod egal printr-o oxidare mai extinsă a cuprului, care sugerează interacțiuni mai slabe cu Pd sau suport pentru protejarea caracterului metalic al cuprului. Constanta de viteză k_2 este de așteptat mult mai mare decât k_1 folosind 1Pd-0.2Cu / CZ (EISA), deoarece speciile de nitriți nu au fost detectate. Pe de altă parte, există doar o mică diferență între k_1 și k_2 are pentru cele trei alte probe.

V.3.2.4. Analiza XPS a suprafeței catalizatorului Pd-Cu/CZ

Măsurătorile XPS au fost realizate pe probele calcinate. Au fost studiate nivelurile de bază Zr 3d, Ce 3d, O1s, Pd 3d și Cu 2p. Valoarea energiei de legătură aproape de ~182.3 eV pentru fotopicul Zr3d_{5/2} este specifică prezenței Zr⁴⁺. După cum s-a discutat anterior, complexitatea fotopeak -ului Ce 3d este conectată la diferite componente descompunerea lor dând naștere la concentrația relativă de Ce³⁺ și Ce⁴⁺ [23]. Descompunerea spectrală ilustrată în

Fig.V. 10 (a) evidențiază prevalența Ce^{4+} la probele calcinate. Într-adevăr, estimările pentru $Ce^{3+} / Ce^{3+} + Ce^{4+}$ nu depășesc niciodată 0,08. Într-adevăr, descompunerea Pd 3d_{5/2} asupra acestui ultim catalizator evidențiază două componente la 337,7 eV și 339,1 eV. Este demn de remarcat faptul că valorile energiei de legătură nu au apărut pe catalizatorul calcinat 5Pd / CZ (COP). Această contribuție care apare aproape de 339.1 eV a fost deja observată și atribuită Pd^{4+} și / sau PdO_y cu $1 < y < 2$ [42-46]. De fapt, diferite origini pot explica dezvoltarea contribuțiilor energiilor de legatura legate de transferul de electroni monitorizate prin măsurarea interacțiunii cu suportul, cu cupru și / sau prin mărimea particulelor, apoi stabilizând speciile $Pd^{\delta+}$ cu $\delta > 2$. Fotopeakul Cu 2p_{3/2} dă naștere unui semnal distinct doar pentru catalizatorul 5Pd-1Cu / CZ (EISA) corespunzător unei valori a energiei de legatura de 932.7 eV. Structura de agitare caracteristică în intervalul 940-950 eV evidențiază prezența Cu^{2+} (a se vedea Fig. V. 10 (b)). Cu toate acestea, energia de legatura anormal de scăzută poate sugera coexistența speciilor oxidice de cupru stabilizate într-o stare de oxidare mai mică, deja evidențiată pe sistemele bimetalice de Pd-Cu [47,48]. La prima vedere, această observație ar putea fi în legătură cu valoarea ridicată a energiei de legatura pentru contribuția Pd 3d_{5/2} aproape de 339.1 eV, reflectând apoi o cedare de electroni de la Pd la Cu datorită unei interacțiuni mai strânse între aceste două elemente pentru catalizatorul 5Pd-1Cu / CZ calcinat (EISA). Pentru probele cu procente scăzute de Pd-Cu / CZ, intensitatea slabă a photopeak Pd 3d și o suprapunere semnificativă între fotopeak-urile Zr 3d și Pd 3d face dificilă orice analiză cantitativă precisă. Din păcate, analiza nivelului de bază Cu 2p nu a dus la specii de cupru detectabile. O atenție deosebită a fost acordată fotopeak-ului Pd 3d, Cu 2p și Ce 3d. Fotopeak-urile XPS înregistrate pe 5Pd-1Cu / CZ (EISA) sunt raportate în Fig.V. 10.



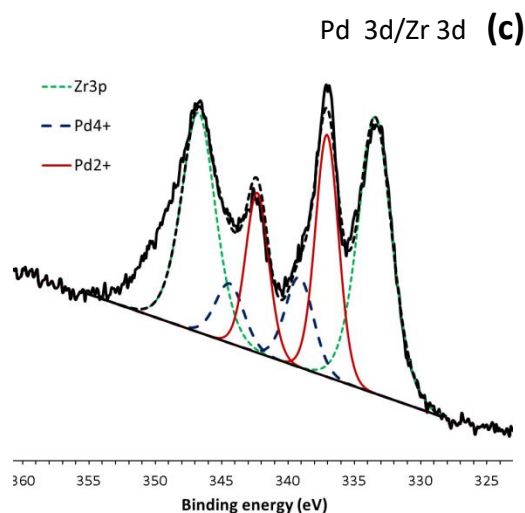


Fig. V.10. Exemplu de fotopeak de Ce 3d (a), Cu 2p (b) și Pd 3d pentru catalizatorul 5Pd-1Cu/CZ(EISA) calcinat.

După cum este ilustrat, suprafețele corespunzătoare sumei componentelor, u' , u'' , u''' (linia roșie punctată) și v , v' , v'' , v''' (linia albastră punctată) alocate Ce^{4+} și Ce^{3+} , arată că cea mai mare parte a Ce este stabilizată ca Ce^{4+} fracția atomică a Ce^{3+} fiind mai mică de 8%. Această tendință a fost de obicei observată pe toate probele calcinate indiferent de procentul de Pd sau Cu. Cuprul a fost detectat doar pe 5Pd-1Cu / CZ (EISA). Așa cum s-a văzut pe fotopeakul Pd 3d (a se vedea Fig. V. 10 (c)), în majoritatea cazurilor, se observă o suprapunere semnificativă a Zr 3p, doar o componentă pe Pd 3d_{5/2} a fost observată, cu excepția 5Pd-1Cu / CZ (EISA). După cum se observă, descompunerea peak-ului, ilustrată în Fig.V.10 (c), relevă două componente la 337.7 / 339.1 eV atribuite Pd^{2+} și Pd^{4+} . Examinarea concentrației de suprafață indică în mod clar creșterea semnificativă a paladiului de suprafață pe 5Pd-1Cu / CZ, indiferent de utilizarea metodei pentru prepararea oxidului mixt ceriu-zirconiu. În mod interesant, cuprul este detectat doar pe 5Pd-1Cu / CZ (EISA), ceea ce conduce la un raport atomic de suprafață Pd/Cu ușor mai mic în comparație cu analiza elementară. Această observație nu indică o abatere semnificativă între volumul masiv și compoziția suprafeței în funcție de marja de eroare. Informații utile se obțin din comparația raportului Zr/Ce de la XPS și analiza elementară. Este evident că o creștere semnificativă a Ce de suprafață are loc pe seria Pd-Cu / CZ (COP), în special pe 1Pd-0.2Cu / CZ (COP).

V.3.2.5. Analiza ToF-SIMS

Spectrometria de masă a ionilor secundari cuplată cu analizorul timpului de zbor (ToF-SIMS) poate detecta ioni secundari moleculari și poate furniza informații referitoare la numărul de coordonare al elementelor. Sute de ioni de cluster au fost colectați pe catalizatorii 5Pd-1Cu/CZ calcinați, iar spectrele au fost deosebit de complexe pentru a fi atribuite datorită unui număr mare de izotopi pentru zirconiu (5 izotopi) și paladiu (6 izotopi) care produc o mulțime

de suprapuneri posibile. În acest context, s-a acordat o atenție deosebită detectării grupărilor de oxid mixt care conțin Pd, Cu și O și evoluției acestora în cazul materialelor calcinate și reduse, deoarece acestea reflectă imediată apropiere a Pd și Cu în aceleași agregate la scară nanometrică. Am reușit să detectăm ionii de cluster PdOCu în modul pozitiv.

Atribuirile au fost confirmate prin detectia ionilor moleculari $^{104}\text{PdOCu}^+$, $^{105}\text{PdOCu}^+$, $^{106}\text{PdOCu}^+$ și $^{108}\text{PdOCu}^+$ în spectrul cu intensități asemănătoare rapoartelor izotopice naturale. În Fig.V.11.este descrisa evolutia intensitatii of PdOCu^+ pe probele calcinate si pre-reduce 5Pd-1Cu/CZ(EISA), respectiv 5Pd-1Cu/CZ(COP).Se poate stabili o comparație cu valoarea de referință 5Pd/CZ (EISA) și 5Pd/CZ (COP).Ca tendință generală, contribuția în spectrele de masă ale ionilor de cluster PdCuO^+ apare mai clar pe seria 5Pd-1Cu/CZ (EISA), în special în cazul probelor reduse la 300°C. Am verificat aceeași tendință în figura.V.12 pe probele reduse la 500°C. Observatia in contradictoriu este observabila la 5Pd-1Cu/CZ(COP), in timp ce fragmentul de intensitate este vizibil pe proba calcinata, se observa clar o atenuare puternica in probele reduse. Această tendință este confirmată și atunci când probele de catalizator sunt reduse la 500°C (a se vedea fig. 12) din care reiese că fragmentul atribuit ionilor de cluster PdCuO^+ sunt puternic atenuati pe 5Pd-1Cu/CZ (COP). Printre diferiții ioni de grup identificați, niciunul dintre aceștia nu a corespuns asocierii dintre ceriu, cupru și oxigen, ceea ce ar putea sugera o legatura strânsă între aceste elemente din ambele serii. Din păcate, mai multe încercări privind catalizatori cu procent redus de metal activ, adică 1Pd-0.2Cu/CZ, nu au condus la informații concludente, probabil din cauza concentrației foarte scăzute a acestor specii la suprafață, în acord cu analiza XPS. Prin urmare, pe baza acestor observații, se poate concluziona că o apropiere mai mare ar caracteriza elementele Pd și Cu în probele reduse 5Pd-1Cu/CZ(EISA) datorită evoluției intensității ionilor de cluster PdOCu^+ . Aceasta concluzie este în concordanta cu observatiile analizelor TEM-EDS și cu evoluția observată în ceea ce privește valorile energiilor de legatura măsurate pentru nivelurile de bază c\Cu 2p și Pd 3d.

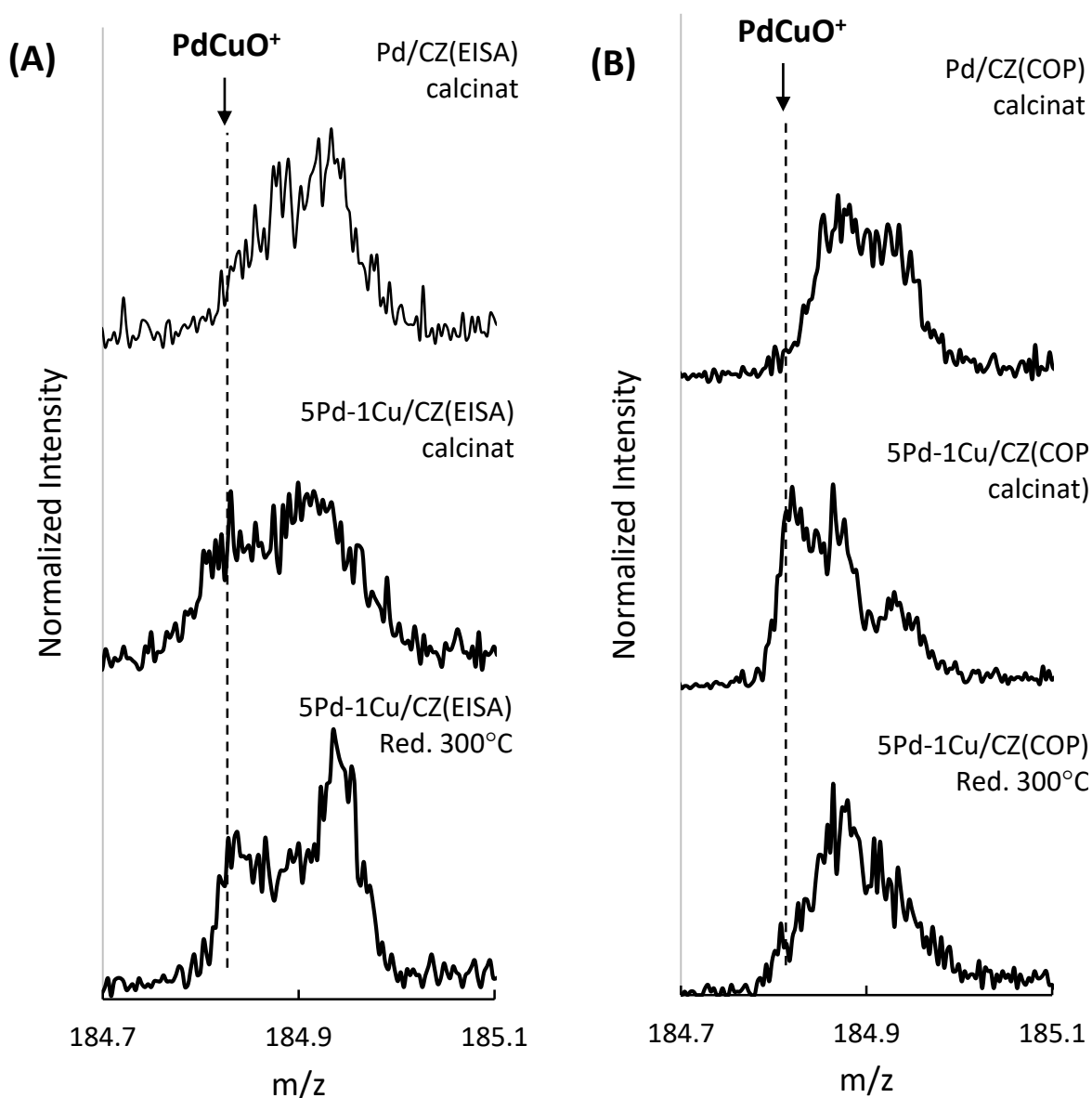


Fig. V.11. Analiza *Ex situ* ToF-SIMS a probelor de catalizatori. calcinata, respectiv redusa 5Pd-1Cu/CZ(EISA) (A) si 5Pd-1Cu/CZ(COP) (B).

Modelele de cracare pentru m/z inregistrate in domeniul 184.7-185.1 din Fig. V.12 subliniază o contribuție suplimentară atribuită fragmentelor CuPdO^+ cationici, care reflectă legatura strânsă a cuprului și paladiului. După cum s-a observat, această contribuție se intensifică pentru 5Pd-1Cu/CZ(EISA).

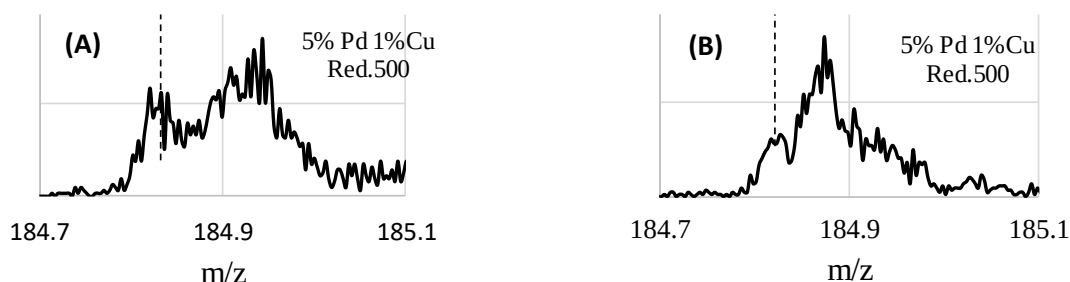


Fig.V.12. Analiza *ex situ* ToF-SIMS pentru catalizatorul bimetalic redus la 500°C în H₂ pur 5 wt.% Pd – 1 wt.% Cu/CZ(EISA) (A) și 5 wt.% – 1wt.% Pd-Cu/CZ(COP) (B)

V.4. Discutii

Studiile anterioare au raportat că reducerea nitraților folosind catalizatori bimetalici Pd-Cu poate depinde de mai mulți parametri legați de procentul metalelor deose pe suport, de raportul atomic Pd-Cu și de structura suportului ceriu-zirconiu[51].

În acest capitol am cercetat influența procentului de paladiu depus pe suport, recunoscut ca fiind un material critic de importanță strategică de către Uniunea Europeană, conținutul Pd diminuându-se substanțial de la 5wt.% la 1wt.%. Măsurătorile cinetice în condiții de lot arată cu siguranță rate normalizate mai mari de conversie a nitraților în catalizatori cu paladiu cu procent redus de Pd, în special pe 1Pd-0.2Cu/CZ(EISA). Această observație este în concordanță cu analiza cinetică care conduce la o constantă de viteză mai mare k_1 asociată reducerii nitraților la nitriți. Valorile inferioare înregistrate în seria Pd-Cu/CZ(COP) ar putea fi atribuite unei mai mari sensibilități a cuprului la oxidare. Un alt beneficiu asociat cu 1Pd-0.2Cu/CZ(EISA) este legat de lipsa de detectare a nitriților în comparație cu alte sisteme bimetalice[52,53]. Aceasta comportare sugerează o reducere consecutivă mult mai rapidă a nitriților, și anume o constantă k_2 mai mare decât în cazul Pd-Cu/CZ (COP), în ceea ce privește producția de amoniac în etapa inițială a reacției, comportamentul contrar caracterizează catalizatorii Pd-Cu/CZ(EISA) și Pd-Cu/CZ(COP), cei dintâi având tendința de a produce amoniac la un procent mai mare de Pd, în timp ce tendința inversă este observabilă la un procent scăzut de Pd. În cele din urmă, cea mai importantă discrepanță în ceea ce privește compararea curbelor de concentrație prezise și experimentale pentru profilurile de concentrație ale nitriților, este legată de o producție suplimentară pe catalizatorul Pd-Cu/CZ (COP), care subliniază apariția unei reacții secundare. Toate observațiile subliniază proprietățile complexe ale

suprafeței în funcție de gradul de interacțiune dintre Pd și Cu și proprietățile specifice ale suporturilor.

Capitolul VI. Cinetica formării de amoniac în timpul reducerii nitriților pe Pd/CeO₂-ZrO₂: Impactul procentului masic de paladiu depus pe suport și caracteristicile structurale ale suportului

Acest capitol a fost dedicat celui de-al doilea pas asociat reducerii nitriților pe Pd / CeO₂-ZrO₂. Recent, am arătat avantajele oferite de sinteza oxizilor micști CeO₂-ZrO₂ folosind metoda de auto-asamblarea indusă prin evaporare (EISA), comparativ cu metoda de coprecipitare [8,9]. Cele mai promițătoare performanțe catalitice au fost observate pe probe de Pd depus pe CeO₂-ZrO₂, preparate prin metoda EISA, în funcție de interacțiunile preferențiale ale Pd cu structura tetragonală sau cubică a soluțiilor solide [9]. S-a constatat, de asemenea, că această interacțiune particulară poate provoca oxidarea secundară a amoniacului la azot, în timp ce re-oxidarea la nitriți are loc semnificativ pe Pd depus pe CeO₂-ZrO₂ sintetizat prin coprecipitare. O abordare cinetică a fost implementată în acest studiu pentru a înțelege mai exact rolul specific al acestui tip de interacțiune în funcție de metoda de sinteză a suportului catalitic pentru a controla producția de amoniac și, în special, oxidarea suplimentară a amoniacului.

VI.3.2. Cinetica reacției de reducere a nitriților și producția aferentă de amoniac

Cinetica reducerii generale a nitriților pe Pd depus pe oxidul mixt de ceria-zirconiu a fost raportată anterior [9]. Experimente suplimentare au fost efectuate în condiții de lot pe Pd depus pe oxizii simplii ZrO₂ și CeO₂ pentru a obține mai multe informații asupra rolului specific jucat de compoziția suportului, care poate modula rezistența interacțiunilor cu particulele Pd și proprietățile lor catalitice aferente. O atenție deosebită a fost, de asemenea, acordată evoluției amoniacului în timp raportat în Fig. VI.3. Aceste observații dezvăluie diferite regimuri cinetice legate de o formare instantanee și un consum mai lent de amoniac. Așa cum s-a explicat anterior [14], distribuția inițială a produsului reflectă sensibilitatea structurii acestei reacții, amoniacul fiind format pe atomi de Pd cu coordonare scăzută la marginea și colțurile particulelor de Pd, cu distribuția în scădere și cu o creștere a mărimii particulelor Pd. De fapt, o astfel de sensibilitate a structurii poate fi luată în considerare deoarece doi atomi de Pd adiacenți sunt necesari pentru recombinarea a doi atomi de azot care provin din reducerea nitriților, în timp ce doar unul este necesar pentru hidrogenarea sa ulterioară în amoniac.

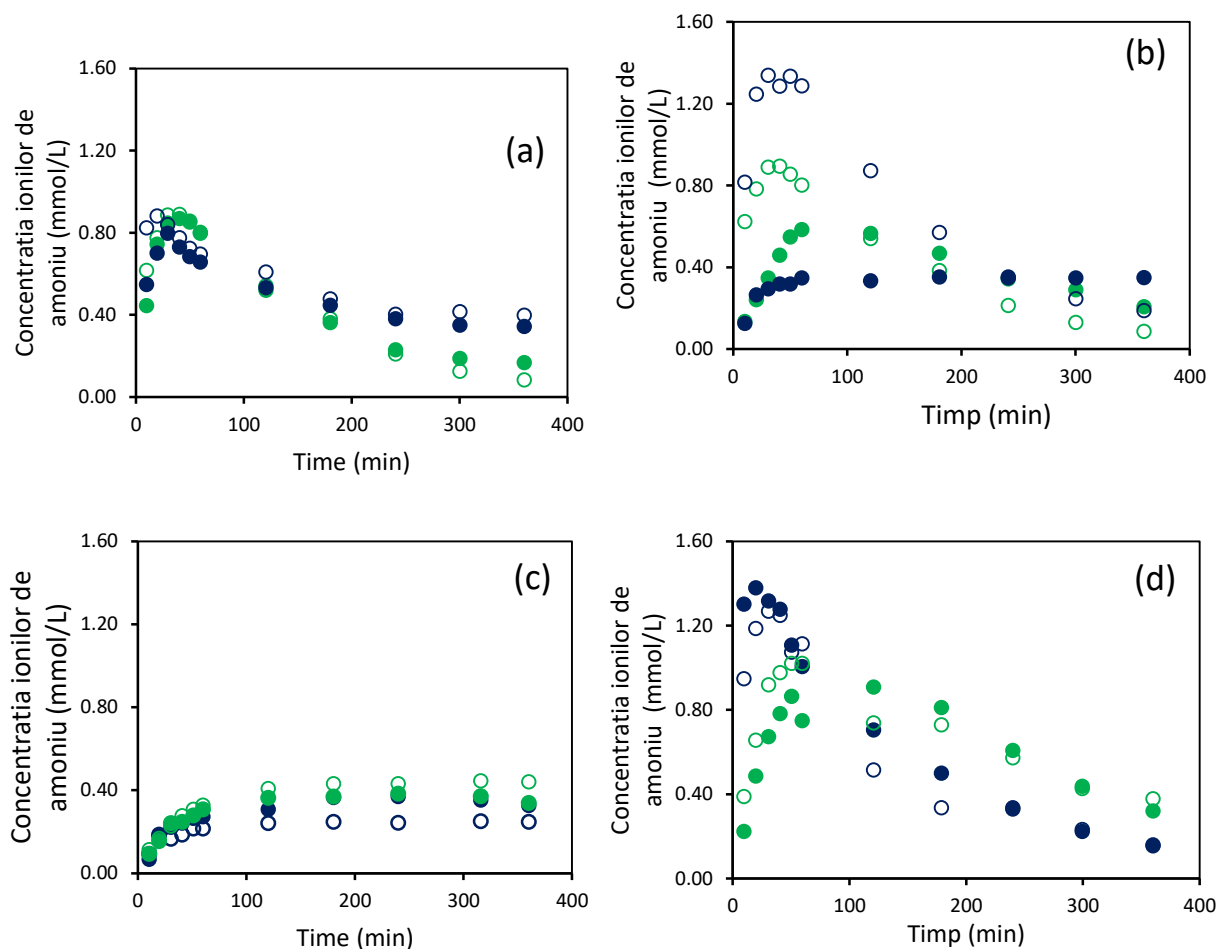


Fig.VI. 3. Profilele de concentrație ale ionilor de amoniu vs. timpul format în timpul reducerii nitriților de hidrogen în condiții de lot : (a) pe Pd/CZ(EISA), (b) Pd/CZ(COP), (c) Pd/ZrO₂(EISA), (d) Pd/CeO₂(EISA) – simbol plin pentru reducere la 300°C, simbol gol pentru reducere la 500°C – 0.46 wt.%Pd în albastru și 2.3 wt.% Pd în verde.

Cu toate acestea, în majoritatea cazurilor concluziile sunt susținute de dovezi slabe, cu ipoteza că această reacție ar putea să apară în faza omogenă. Fig. VI.5 ilustrează evoluția observată asupra conversiei nitriților și a producției de amoniac aferente [9]. După cum s-a văzut, are loc o conversie rapidă și completă a nitriților care corespunde concentrației maxime de ioni de amoniu. Dincolo de acest maximum, se observă o scădere a concentrației de ioni de amoniu evidențiind apariția reacției secundare care implică consumul de amoniac. Investigații anterioare [17-19], au susținut că poate fi implicată reducerea nitriților de amoniac. În cazul nostru particular, compararea figurilor VI.5 (A) și (B) exclude această ipoteză care a condus la concluzia că speciile reactive de oxigen de suprafață din suportul catalitic ar putea fi implicate în oxidarea amoniacului.

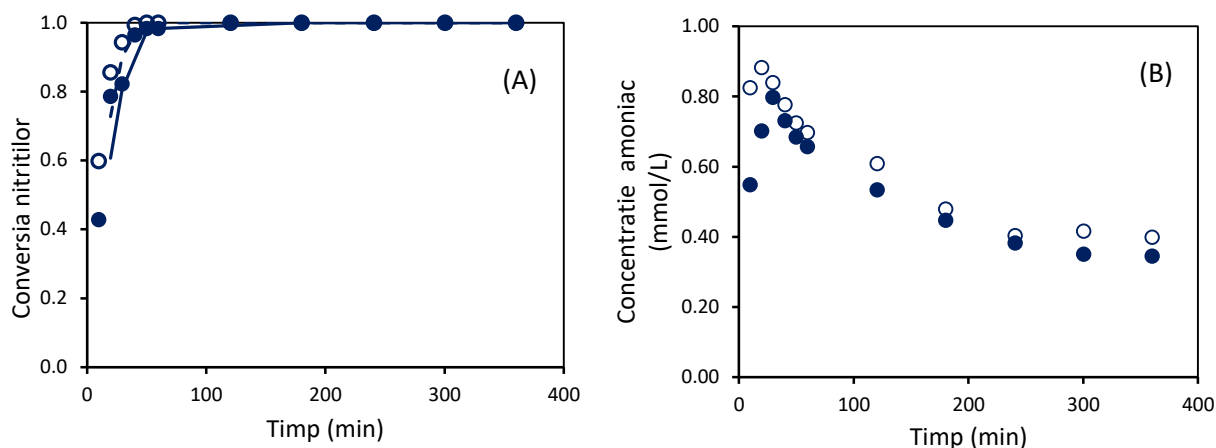


Fig. VI. 5. Conversia nitritilor (A) si concentratia amoniacului (B) vs. timp pe 0.46Pd/CZ(EISA) pre-redus la 300°C – simbol plin, simbol gol, redus la 500°C[1].

Fig. VI. 6 oferă argumentul determinării prin modelare a concentrației de azot în cursul reducerii nitratilor în conformitate cu un proces în două etape, cu reducerea ulterioară a nitriților la N_2 și NO_2 . Curba experimentală descrie o supraproducție de nitrați atribuită oxidării amoniacului. Deoarece aceste experimente au fost efectuate și în condiții de lot și în condiții anaerobe, atunci un punct de dezbatere este, desigur, legat de originea speciilor oxidante implicate în acest proces. La prima vedere, prezența cantității de oxigen dizolvat în amestecul de reacție care nu este degazat complet, provenit din filtrarea apei ar putea contribui la acest proces. Totuși, o astfel de ipoteză pare a fi invalidată de absența unei sub-oxidări observate pe Pd/ZrO₂. Implicarea proprietăților OSC ale Pd / Ce_xZr_{1-x}O₂ au fost deja demonstrate în oxidarea catalitică umedă a aerului [20,21].

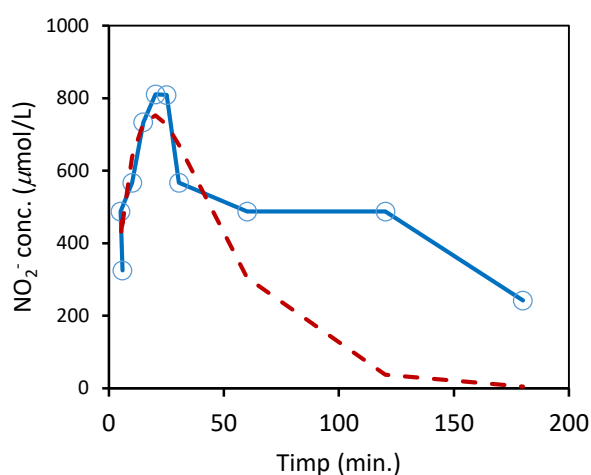


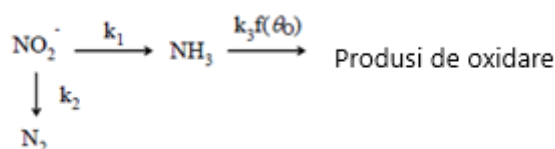
Fig. VI. 6. Concentratia anticipată si experimentală a nitritilor vs. timp pe 1Pd-0.2Cu(COP) în timpul reacției de reducere a nitritilor folosind hidrogen.

Observații din Fig. VI. 5 pot sugera că interacțiunea preferențială dintre CeO₂ sau oxidul mixt Ce și Pd din seria Pd-Cu / CZ (COP) și Pd / CeO₂ ar fi mai predispusă la oxidarea

amoniacului. Așa cum s-a discutat anterior [8], re-oxidarea preferențială a nitriților pe Pd-Cu / CZ (COP) în loc de seria azotonică Pd-Cu / CZ (EISA) (neprezentată) ar putea fi parțial explicată printr-o mobilitate anionică de suprafață mai mică a Zr tetragonal în CZ (EISA) în comparație cu CeO₂ [12].

VI.3.3. Modelarea cinetică

Un model cinetic simplu ilustrat în schema VI. 1 poate fi anticipat pentru modelarea formării și consumului secvențial de amoniac prin reacția de reducere și oxidare. Se poate presupune o pseudo cinetică de ordinul întâi pentru reducerea nitriților, în acord cu cercetările anterioare [22-24], ceea ce facilitează rezolvarea ecuației diferențiale de ordinul întâi (1) și (5).



Schema VI. 1. Reacțiile paralele și secvențiale sugerate pentru reducerea nitriților folosind Pd/CZ

$$\frac{d[\text{NH}_3]_t}{dt} = k_1 [\text{NO}_2^-]_t - k_3 f(\theta_0) [\text{NH}_3]_t \quad (1)$$

unde $[\text{NO}_2^-]_t = [\text{NO}_2^-]_0 \exp [-(k_1 + k_2)t]$ (2)

Valorile constantei de viteză k_n au fost estimate conform metodei clasice a celor mai mici pătrate. Valorile optimizate ale constantei de viteză când $\Sigma(r_{\text{exp}} - r_{\text{cal}})^2$ tinde să fie minim sunt raportate în tabelul 4. Ordinul de mărime pentru $k_1 + k_2$ poate fi calculat aproximativ din evoluția concentrației de nitriți vs. timp rezolvând ecuația Eq. (1). Pentru consumul de amoniac, am considerat o constantă de pseudo-viteză care reprezintă concentrația disponibilă de specii de oxigen de suprafață din suport. Este de menționat că posturile vacante anionice formate sunt reumplute în condiții anaerobe, ceea ce înseamnă că această reacție nu este catalitică, ci stoechiometrică. Eq. (3) din integrarea ecuației Eq. (1) este teoretic potrivit pentru modelarea evoluției concentrației ionului de amoniu în timp.

$$[\text{NH}_3]_t = \frac{k_1 [\text{NO}_2^-]_0}{k_2 + k_1 - k_3 f(\theta_0)} [\exp [-k_3 f(\theta_0)t] - \exp [-(k_1 + k_2)t]] \quad (3)$$

Așa cum este exemplificat în Fig. VI. 9 se obține o corelație bună între concentrația ioni de amoniu prevăzută și cea măsurată. Ca o tendință generală, toate valorile constante ale ratei pe Pd / CeO₂ sunt de obicei mai mari decât cele optimizate pe Pd / ZrO₂, care se potrivesc cu

reducerea lentă a nitriților, așa cum se observă în Fig. VI.7. Valorile aproape nule pentru $k_3f(\theta_0)$ subliniază abilitatea slabă a Zr-O aproape ne-reactiv în condițiile noastre experimentale în comparație cu legătura Ce-O. Așa cum se observă în Fig. VI.9. se obține o bună corelație între concentrațiile prezise și cele măsurate ale ionilor de amoniu.

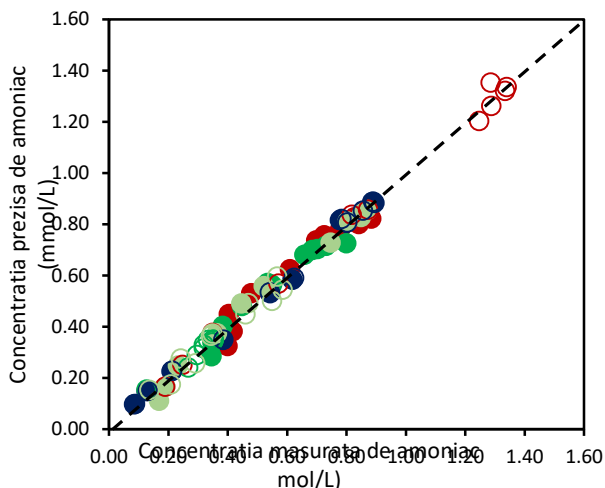


Fig. VI. 7. Corelația dintre concentrațiile prezise și cele măsurate ale ionilor de amoniu formați în timpul reacției de reducere a nitriților folosind următorii catalizatori: ● 0.46Pd/CZ(EISA)-500; ● 0.46Pd/CZ(EISA)-300; ● 2.3Pd/CZ(EISA)-500; ● 2.3Pd/CZ(EISA)-300; ○ 0.46Pd/CZ(COP)-500; ○ 0.46Pd/CZ(COP)-300; ○ 2.3Pd/CZ(COP)-500; ○ 2.3Pd/CZ(COP)-300.

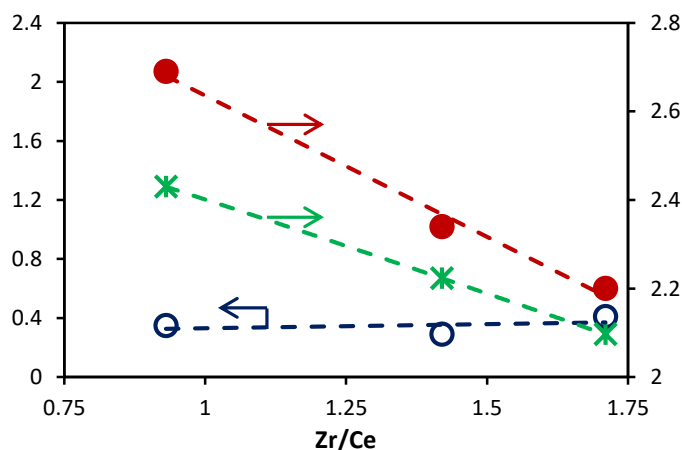


Fig. VI. 9. Corelația dintre compoziția suprafeței și constanta de pseudo-vitezei de reacție $k_3f(\theta_0)$ (*) calculată la 300°C compoziția relativă a suprafeței de oxigen O/Ce+Zr (●) și Ce^{3+}/Ce^{4+} (○).

VI.4. Concluzii

Acest studiu a abordat cinetica producției nedorite de amoniac în cursul denitrificării catalitice a apei folosind catalizatori pe bază de paladiu depuși pe oxizii mici de ceriu-zirconiu. Au fost studiați diferiți parametri referitor la segregarea în compoziție, conform metodei de preparare, procentului de paladiu depus și temperaturii de pre-reducere care afectează dispersia paladiului. În toate cazurile, producția de amoniac are loc cu ușurință, dar nici o comparație nu demonstrează o sensibilitate a structurii datorită efectului puternic al suportului care induce o activitate bogată în electroni a paladiului metalic care ar putea provoca o hidrogenare excesivă a nitriților în amoniac. Interesant este că un maxim al profilelor de

concentrație a evidențiat existența unei reacții secundare de oxidare a amoniacului. O reacție de oxidare suplimentară a amoniacului cu nitriți reziduali a fost exclusă pe baza comparației cu diferite suporturi catalitice care prezintă diverse mobilități ale atomilor de oxigen de suprafață și concentrațiile aferente. Prin urmare, în condiții anaerobe o reacție stoechiometrică ar implica specii de oxigen reactiv legate cu ceriu. Se propune un proces secvențial și exploatarea catalitică din profilele de concentrație ale amoniacului vs. timp, care a condus la estimarea constantelor de viteză, în special a celei legate de oxidarea amoniacului, și care s-a demonstrat a fi dependentă de procentul de acoperire cu oxigen.

Capitolul VII. Concluzii generale

Scopul acestei teze a fost: i) sinteza materialelor catalitice cu o mezoporozitate deschisă pentru a facilita transportul reactivilor și produșilor de reacție în porii suporturilor catalitice și ii) să moduleze distribuția fazei active pentru a realiza o reducere mai eficientă a nitraților.

Pentru a atinge acest scop, oxizii CeO_2 , ZrO_2 și oxizii micști $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ au fost selectați ca suporturi pentru paladiu și cupru, ca faze active pentru reducerea catalitică a nitraților la azot. Eficiența catalizatorului este legată de: i) gradienti de concentrație, ii) capacitatea catalizatorilor de a evita fenomenele de inhibare asupra vitezei de reducere a ionilor de nitriți / nitrați și iii) efecte pentru a spori selectivitatea față de azot în detrimentul formării de produși secundari precum ionii de amoniu.

Pe scurt, rezultatele obținute în această teză demonstrează că reducerea catalitică a nitratului în apă reprezintă într-adevăr o metodă eficientă pentru eliminarea acestora. Acest proces este puternic influențat de natura chimică a fazelor metalice, metoda de preparare și suportul catalitic. S-a obținut o conversie ridicată a nitraților pentru un catalizator cu un raport atomic metal nobil / cupru apropiat de 5 tratat la temperatura de calcinare de 400 °C și redus la 300 °C. Catalizatorii Pd-Cu impregnați pe $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ au arătat un comportament mult superior în comparație cu cei monometalici. Pe lângă conversiile mari în azot pentru perechea Pd-Cu, selectivități în azot de 76% și, respectiv, 82%, au fost obținute atunci când $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ a fost utilizat ca suport. Este de remarcă faptul că după 6 ore de reacție, concentrațiile de amoniu au fost întotdeauna mai mari decât valorile admise în apa de băut.

Bibliografie selectivă

Capitolul I

- [4] O.S.G.P.Soaress, Thesis 2010, University of Porto
- [5] EEA Report No 7/2018]<https://www.eea.europa.eu/publications/state-of-water>.
- [12]A.Kapoor, T. Viraraghavan, J.Environ.Eng.-Asce 123 (1997) 371-380
- [13]A.Pintar, Catal. Today 77 (2003) 451-465
- [16]academic.hep.com.cn
- [19]U. Prusse, K.D. Vorlop, J. Mol. Catal. A-Chem. 173 (2001) 313-328
- [33]Juan Martines, Alfredo Ortiz, Inmaculada Ortiz, Appl. Catal. B-Environ. 207 (2017) 42-59
- [37] S. Hôrold, T. Tacke, and K. Vorlop. Environ.Technol., 14 (1993) 931-939
- [38]S. Hôrold, K.-. Vorlop, T. Tacke, and M. Sell. Catal Today, 17 (1993) 21-30
- [40]Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, and T. Okuhara, J.Catal., 207 (2002) 37-45
- [62] <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cs/c3cs60155b#!divAbstract>
- [74]www.brinkernanostructures.com

Capitolul II

- [33]Sam Zhang, Lin Li, Ashok Kumar, Materials Characterization Techniques, CRC Press, 2009

Capitolul III

- [24] Gu, Dong and Ferdi Schuth, Chemical Society Reviews (2014)

Capitolul IV

- [14]M.-S. Kim, D.-W.Lee, S.H. Chung, J.T. Kim, I.-H.Cho, K.-Y. Lee, J. Mol. Catal. A 392 (2014) 308–314
- [23] M.A. Ebiad,Dalia R. Abd El-Hafiz, R.A. Elsalamony, L.S. Mohamed, RSC Adv. 2(2012) 8145–8156
- [63] B. Ileri, O. Ayyildiz, O. Apaydin, J. Hazardous Mater. 292 (2015) 1–8

Capitolul V

- [21] N. Barrabés, A. Dafinov, F. Medina, J.E. Sueiras, Catal. Today 149 (2010) 341-347
- [23] P. Granger, S. Tronc  a, J.P. Dacquin, M. Trentesaux, V.I. Parvulescu, Appl. Catal. B 224 (2018) 648-659
- [27] F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, J. Catal. 206 (2002) 363-367
- [42] W. Huang, Z. Zuo, P. Han, Z. Li, T. zhao, J. Electron Spectrosc. Relat.Phenom.173 (2009) 88–95
- [43] E.M. Slavinskaya, O.A. Stonkus, R.V. Gulyaev, A.S. Ivanova, V.I. Zaikovskii, P.A. Kuznetsov, A.I. Boronin, Appl. Catal. A 401 (2011) 83–97
- [44] K. Otto, L.P. Haack, J.E. de Vries, Appl. Catal. B 1 (1992) 1–12
- [45] M. Moroseac, T Sk  la, K. Veltrusk  , V. Matol  n, I. Matol  nov  , Surf. Sci. 56 (2004) 1118–1123
- [46] P. Miquel, Y. Yamin, K. Lombaert, C. Dujardin, M. Trenteseaux, L. Gengembre, P. Granger, Surf. Interf. Anal.42 (2010) 545-550
- [47] D. Das, J. Llorca, M. Dominguez, S. Colussi, A. Trovarelli, A. Gayen, Int. J. Hydr. En. 40 (2015) 10463-10479
- [48] M. Hronec, K. Fulajt  rov  , I. V  vra, T. Sot  k, E. Dobro  ka, Appl. Catal. B 181 (2016) 210-219
- [51] W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zheng, Z. Liu, F. Zhang, Appl. Catal. B 46 (2003) 341-351

- [52] O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M. F.R. P. Desalination 279 (2011) 367–374
- [53] A. Devadasa, S. Vasudevanb, F. Epron, J.Hazard. Mater. 185 (2011) 1412–1417

Capitolul VI

- [8] P. Granger, S. Tronc  a, J.P. Dacquin, M. Trentesaux, O. Gardoll, N. Nuns, V.I. Parvulescu, Appl.Catal. B 253 (2019) 391–400
- [9] P. Granger, S. Tronc  a, J.P. Dacquin, M. Trentesaux, V.I. Parvulescu, AppliedCatalysis B 224 (2018) 648–659
- [12] S.A. Ghom, C.Z. Zamani, S. Nazarpour, T. Andreu, J.R. Morante, Sensors and Act. B 140 (2009) 216–221
- [14] Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, and T. Okuhara, J. Catal.207 (2002)37–45
- [17] B. Ileri, O. Ayyildiz, O. Apaydin, J. Hazard. Mater. 292 (2015) 1–8
- [18] D.K. Lee, J.S. Cho, W.L. Yoon, Chemosphere 61 (2005) 573–578
- [19] G. Lafaye, J. Barbier Jr., D. Duprez, Catal. Today 253 (2015) 89–98
- [20] S. Yang, M. Besson, C. Descormes, Appl. Catal. B 100 (2010) 282–288
- [21] S. Keav, A. Espinoza de los Monteros, J. Barbier Jr., D. Duprez, Appl. Catal. B 150-151 (2014) 402–410
- [22] .M.E. Khalil, O. Eljamal, S. Jribi, N. Matsunaga, Chem. Eng. J. 287 (2016) 367–380.
- [23] G.C.C. Yang, H.L. Lee, Water Research 39 (2005) 884–894.
- [24] Z. Zhang, Z. Hao, Y. Yang, J. Zhang, Q. Wang, X. Xu, Desalination 257 (2010) 158–162.