

Авторска справка

за приносния характер на трудовете на

доц. д-р Антон Илиев Найденов

представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор“ по професионално направление 4.2 „Химически науки“ и научна специалност „Химична кинетика и катализ“, обявен в ДВ бр. 53 от 18.06.2013 г.

Катализът играе ключова роля в опазване на околната среда, като основните приложения са в очистването на отпадни газове, съдържащи въглероден оксид, летливи органични съединения, азотни оксиди, озон, серен диоксид и др. Важно е и значението на катализа в поддържането на чистотата на въздуха в затворен цикъл при космическите станции.

Тематиката на публикациите, включени в справката, е част от проблемите, разработвани дългогодишно в лаборатория «Реактивност на твърди повърхности» към Института по обща и неорганична химия, БАН. Изследванията са върху кинетиката и механизма на каталитични реакции за приложение в областта на опазване чистотата на атмосферния въздух, а именно:

1. Окисление на въглероден оксид и пълно окисление на органични вещества;
2. Хетерогенно-каталитично разлагане на озон;
3. Каталитична редукция на азотни оксиди.

По-конкретно приносите са съсредоточени върху експерименталното изследване на каталитичните реакции, моделирането на кинетиката и разкриването на реакционния механизъм, общия анализ на резултатите и не на последно място при правилния подбор на научни проблеми с актуална значимост.

Относно методите при изследванията, приносите са свързани с решаване на следните проблеми:

1. Разработване на съвременни експериментални методи за определяне на кинетичните параметри на реакциите и осигуряване на

тяхното практическото реализиране при разнообразни условия (стационарни, нестационарни); използване на интегрирани многореакторни системи с възможност за работа на каталитичните реактори както последователно, така и в паралел при най-различен мащаб на използваните апаратури; възможност за експерименти в пилотна каталитична инсталация с адиабатичен реактор, позволяваща създаване на условия, близки до тези в индустриалната практика;

2. Създаване на собствени изчислителни програми за многовариантен анализ на експерименталните данни с цел съставяне на комплексни модели на кинетиката и механизма на каталитични реакции при отчитане на влиянието на топло- и масообменните процеси; получаване на резултати, подходящи за приложение при дизайн на каталитични реактори (включително и с монолитни катализатори).

Настоящата справка е структурирана съгласно значението и изчерпателността на публикациите по отделните проблеми (съобразно оценката на кандидата).

1. Окисление на CO и пълно окисление на органични вещества (работи 4, 5, 22 - 26).

Проведени са детайлни изследвания на кинетиката и механизма на пълно каталитично окисление на хексан върху едно- и двукомпонентни катализатори на базата на манган и кобалт, нанесени върху силициев диоксид, получени по различен начин – чрез последователно нанасяне на активните фази и чрез нанасяне от съвместни разтвори на изходните нитрати [23]. Реакционната кинетика е изследвана чрез експерименти в интегрален реактор с вариране на концентрациите на въглеродорода, кислорода и водните пари, а формирането на вторични продукти от непълно окисление е контролирано с помощта на съвременна система, включваща комбиниран апарат газов хроматограф – масс-спектрометър. Първоначалното подреждане на образците на базата на температурата за превръщане от 50 % ($T_{50\%}$) показва, че най-висока активност притежава катализаторът на основата на манган и кобалт, получен от съвместен разтвор (MS), а именно: $CoMn-MS > Mn > Co + Mn \geq Co$. По-подробен анализ бе направен на базата на уравнения за скоростта на реакцията, изразена чрез няколко кинетични модела, както следва: степенен модел (емпричен); модели на базата на реакционен механизъм: четири модела на базата на механизма на Лангмуир – Хиншелууд и два модела за механизъм на Марс – ван Кревелен. Моделите, основаващи се на реакционен механизъм, от своя страна са групирани съобразно различни варианти, например с допускане за конкурентна адсорбция на реагентите върху един и същи тип активни центрове или адсорбция върху различен тип активни центрове, с и без дисоциативна адсорбция на единия реагент (кислород), като тези

модели отчитат и инхибиращия ефект на водните пари. Реакционните условия в каталитичния реактор са така подбрани, че да бъде възможно интегриране по дължина на реактора на скоростта на реакцията. Разработена бе специализирана изчислителна програма, с помощта на която се получават резултати за кинетичните параметри чрез едновременно решаване на материалния баланс на реактора и вариране и оптимизация на всички реакционни параметри, включени в комплексните модели на базата на съответния реакционен механизъм. Получени бяха дробни стойности за порядъка на реакцията при степенен тип уравнение и по-конкретно по отношение на кислорода, което показва, че механизмът на Елей – Ридел би следвало да се отхвърли като вероятен (поради изискването за първи порядък спрямо кислорода). Относно проверка на хипотезата за механизъм на Марс - ван Кревелен бяха направени изследвания по метода на „изчерпващото“ (depletive) окисление, състоящ се в измерване на количествата на получените в газова фаза продукти на окислението ($\text{CO} + \text{CO}_2$) след спиране на подаването на окислител в газовия поток. По този начин се получава информация относно реактивоспособността на решетъчния кислород от катализатора, чието участие в окислително-редукционния процес е в основата на реакционния механизъм на Марс - ван Кревелен. Най-голямо количество реактивоспособен кислород бе определено за монокомпонентния манганов катализатор, а най-малко количество бе регистрирано при монокомпонентния кобалтов катализатор, докато при смесените катализатори тези количества имат близки стойности и са междинни за монокомпонентните проби. По отношение на монокомпонентния манганов катализатор бяха наблюдавани структурни промени вследствие на експериментите по метода на „изчерпващото“ окисление. Изчислените стойности на скоростните константи на окисление и на редукция във всички случаи предполагат, че лимитиращ стадий е окислението на каталитичната повърхност. На базата на кинетичните изчисления и използваните инструментални методи бе заключено, че реакцията на пълно каталитично окисление на хексан върху еднокомпонентен манган и биметалните образци протича по механизъм на Марс - ван Кревелен с лимитиращ стадий окислението на каталитичната повърхност, докато при образеца на базата на кобалт реакцията най-вероятно протича по механизъм на Лангмюир – Хиншелууд. Установен бе инхибиращ ефект на водните пари, като почувствителни се оказаха катализаторите на базата на еднокомпонентен кобалт и биметалните образци, докато при еднокомпонентен манган ефектът на водните пари е по-слаб.

Изследвани са реакциите на пълно каталитично окисление на въгледороди (метан, етан, хексан и толуен), върху перовскитен тип катализатори (YFeO_3 и LaFeO_3), нанесени върху $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [26]. От чисто експериментална гледна точка идеята е активната фаза на катализаторите да бъде нанесена под формата на тънък слой върху инертен носител (корунд), имащ сферична форма на частиците и

размер, съобразен с изискването за работа на реактор с режим, близък до идеално изместване при дадена дължина и диаметър на реактора. По този начин се създават условия за идеално смесване локално около всяка сферична частица на катализатора, като същевременно се работи с интегрален реактор. Ефектът на външната дифузия върху скоростта на процеса е оценен чрез експерименти при различна обемна скорост, а така също и чрез моделиране на масообменните процеси и изчисляване на влиянието в стойностите на коефициента на външен масообмен върху конверсията – пресметнато е, че максималният ефект е в границите на 0.5 %, което е достатъчно за надежден анализ на данните. Влиянието на вътрешната дифузия е ограничено именно чрез спецификата на нанасяне на активната фаза под формата на слой с малка дебелина. Изчисленията относно ефекта на аксиалната дисперсия показаха, че така изградената експериментална система може да бъде представена като верига от поне 10 последователно свързани реактора с идеално смесване (клетков модел), при което се постига режим на реактора, близък до идеално изместване. Тези предпоставки позволяват експерименталното определяне на истинската скорост на реакцията, т.е. разработен бе метод за получаване на кинетични данни при дефинирани геометрични характеристики на катализатора, което от своя страна ги прави подходящи за дизайн на монолитни каталитични реактори. В конкретния случай близките текстурни характеристики на двата катализатора позволява надеждното сравнение на техните каталитични свойства. Установено бе, че LaFeO_3 притежава значително по-висока активност от YFeO_3 , като обяснението би следвало да се търси в различната роля на А – катиона (специфичната повърхност и размерът на кристалитите за двата катализатора имат близки стойности). Особено детайлно бяха изследвани кинетиката и механизма на пълно каталитично окисление на толуен върху тези катализатори. Предположени са няколко механизма на реакцията и с помощта на специализирана изчислителна програма за моделиране на кинетиката на процесите бе показано, че най-вероятният механизъм на окисление на толуена е от типа Лангмюир – Хиншелууд, бимолекулна реакция с адсорбция върху различен тип активни центрове, включваща дисоциативна адсорбция на кислорода. Установено бе, че по-високата активност на LaFeO_3 се дължи на стабилизиращата роля на La върху кристална структура на перовската, спомагайки за частичното окисление или редукция на железните катиони и в крайна сметка позволявайки част от кислорода от кристалната решетка да участва в окислителния процес. При YFeO_3 присъствието на Y не позволява интензивно превръщане на железните йони между различните им степени на окисление.

Изследвани са реакциите на пълно каталитично окисление на етилацетат и хексан върху манганови катализатори, съдържащи втори активен метал Co или Ce, нанесени върху силициев диоксид [22]. Получаването на катализаторите е осъществено чрез използване на

смесени разтвори на съответните метални соли. Хексанът е избран като пример за наситени въглеводороди, а етилацетатът – естер с широко приложение в практиката като разтворител на бои, пластмаси и т.н. Каталитичните изследвания са проведени при условия, ограничаващи влиянието на процесите в резултат на вътрешната, така също и на външната дифузия върху измерваемата скорост на процеса. Установен бе следния ред на каталитична активност: $Mn-Co > Mn > Mn-Se$ за хексана и $Mn-Co > Mn \approx Mn-Se$ за етилацетата. Очевидно каталитичната активност се повишава с добавянето на кобалт и се понижава с добавяне на церий. За да се отговори на въпроса доколко е вероятно протичането на реакцията на пълно окисление по механизма на Марс – ван Кревелен бяха проведени тестове по метода на „изчерпващото“ окисление. Бе установено, че най-голямо количество реактивоспособен кислород е способен да отдели катализаторът на базата на чист манган, а най-малко количество се отделя при образца с втори метал церий. Този резултат е в съответствие с установената най-ниска активност на мангановия катализатор, модифициран с церий. Образецът $Mn-Co$ притежава най-висока активност по отношение и на двете окислителни реакции (спрямо хексан и етилацетат), което е обяснено със синергичен ефект между оксидите на Mn и Co . Поведението на най-активния катализатор $Mn-Co$ и този на базата на чист манган бе изследвано при добавяне на водни пари (1 % об.), поради неизменното им присъствие в отпадните газове, съдържащи летливи органични съединения. Измерено бе понижение на активността на катализаторите, като би-металният катализатор е по-чувствителен към присъствието на водни пари в случая на окисление на хексан. При окислението на етилацетат върху същата двойка катализатори водните пари оказват по-значителен ефект, изразяващ се в изместване на S -кривата към по-високите температури. Този ефект е обяснен с конкурентна адсорбция на органичните молекули и водните пари по отношение на един и същи тип активни центрове.

Проведени са каталитични тестове за определяне влиянието на метода за получаване върху активността и стабилността на катализатори на основата на платина, нанесена върху модифициран с Ti SBA-15 [25]. Като тестови реакции са използвани окислението на стандартни моделни съединения като CO , хексан и метан. Образците Ti -SBA-15 са с различно съдържание на Ti – 5 и 10 тегл. %, получени чрез директен синтез или чрез импрегниране (означени с индекс „i“). По отношение на пълното окисление на хексан образците се подреждат по следния ред $Pt \ i \ Ti_{10} > Pt \ Ti_{10} > Pt \ i \ Ti_5 > Pt \ Ti_5$, като трябва да се отбележи, че във всички случаи бе наблюдаван процес на дезактивиране. Проведените тестове за стабилност показаха, че причините за дезактивирането не са свързани само с процес на агломериране на Pt частици, макар и регистрираното трикратно нарастване на металните агломерати при $Pt \ Ti_{10}$ катализатор. Допуснато бе, че една от възможните причини за дезактивирането е

окислението на платината върху повърхността на катализаторите. Наблюдавано бе особено интересно поведение на образците при подаване на водни пари в газова фаза, изразяващо се в повишаване на каталитичната активност, по-ясно изразена при импрегнираните проби (в повечето известни случаи водата има инхибиращо действие). Подобно явление е наблюдавано и от други автори и може да бъде обект на последващо по-задълбочено изследване за ролята на водните пари.

Проведени са изследвания, проследяващи поведението на злато – съдържащи катализатори, нанесени върху TiO_2 и ZrO_2 в реакция на окисление на въглероден оксид [4,5]. Установено е, че реакцията протича при температури над $-60\text{ }^\circ\text{C}$. При катализатор Au/TiO_2 са проведени експерименти с вариране на началните концентрации на реагентите и са изчислени следните стойности за порядъка на реакцията: 0.85 за въглеродния оксид и 0.07 за кислорода при концентрации над 10 – 21 об.%, т.е. в този концентрационен интервал скоростта на реакцията почти не зависи от концентрацията на кислорода. Влиянието на кислорода се проявява при концентрации под 2 об. %, където порядъкът на реакцията спрямо кислорода е 0.2. Независимо от високата активност на катализаторите Au/TiO_2 и Au/ZrO_2 при окислението на CO , наблюдавано бе значително дезактивиране с времето. На базата на изследвания чрез метода на ИЧ – спектроскопия бе допуснато, че дезактивирането се дължи на образуването и стабилизацията на слой от карбонати върху каталитичната повърхност. С помощта на експерименти по метода на ТПД в поток от аргон бяха наблюдавани два десорбционни пика на въглеродния диоксид, като измереното количество отговаря на образуването на монослой от CO върху повърхността. Нискотемпературният пик е приписан на десорбция на CO_2 , получен по време реакцията, докато при високи температури протича процес на разлагане на повърхностни карбонати. Заключено е, че дълготрайните промени в активността на катализаторите се дължат на свойството им да адсорбират въглероден оксид, който в последствие се натрупва под формата на стабилен слой от карбонати. Дезактивирането по този механизъм е обратимо, което е доказано чрез тестове след нагряване на катализатора, при което протича разлагане на повърхностните карбонати. Анализът на резултатите след продължителна работа и в резултат на термично третиране показват слабо, но необратимо дезактивиране, дължащо се на агломерация на златните наночастици, т.е. това е втора причина за каталитичното дезактивиране. С цел оценка на реактивоспособността на повърхностния кислород на Au/TiO_2 бяха проведени комбинирани експерименти по метода на „изчерпващото“ окисление с последователно редуване на състава на газовата смес ($\text{CO}+\text{Ar}$ и $\text{CO} + \text{въздух}$). Установено бе, че в отсъствие на окислител в газова фаза въглеродният оксид редуцира частично повърхността чрез взаимодействие с решетъчния кислород. Последващото подаване на

кислород към реакционната смес води до възстановяване на началната активност. Предложен е детайлен механизъм на реакцията върху Au/TiO_2 и Au/ZrO_2 , според който нискотемпературното окисление на CO протича на граничния слой между златните частици и оксидния носител.

Изследвани са каталитичните свойства на Bi_2WO_6 в реакциите на окисление на CO и пълно окисление на метан и хексан [24]. Интересът да се изследват каталитичните свойства на това съединение е продиктуван от високата му термична стабилност, а в съчетание с получаването му под формата на наноразмерни частиците биха могли да се постигат качества, които са важни при разработването на катализатори за обезвреждане на отпадни газове. Установено бе, че каталитичната активност на чистия Bi_2WO_6 не е висока, поради което катализаторът бе модифициран чрез нанасяне на паладий – основен елемент в катализаторите за пълно окисление на метан. В резултат, макар и съдържанието на паладий да е сравнително ниско (0.14 % тегл.), бе наблюдавано понижаване на реакционната температура: в случая на окисление на CO със $150\text{ }^\circ\text{C}$, а при хексана това понижаване е със $130\text{ }^\circ\text{C}$. Трябва да се отбележи, че в присъствие на паладий четирикратно се понижава концентрацията на CO - страничен продукт в резултат на реакцията на непълно окисление. Заключено бе, че активната фаза на катализатора представлява сплав или интерметални фази между Pd и W. По отношение на активността на $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ спрямо пълното окисление на метан може да се каже, че е все още сравнително ниска и е необходимо бъдещо оптимизиране на състава на катализатора.

2. Хетерогенно-каталитично разлагане на озон [работи 1-3, 6, 10, 11, 15, 16, 21].

Реакцията на хетерогенно-каталитично разлагане на озон е изследвана върху различни катализатори на базата на сребро, злато и оксиди на преходни метали. Освен високата каталитична активност, от особено значение за приложение в практиката е разработването на катализатори, отличаващи се със стабилна във времето работа [16]. По отношение на реакцията на хетерогенно-каталитично разлагане на озон подобен активен и стабилен катализатор се оказа образец на базата на сребро, нанесен върху силициев диоксид. Установено бе, че високата активност се запазва за продължителен период при натоварване (обемна скорост), многократно превишаващо прилаганото в практиката. За да може да бъде използван катализатора при обезвреждане на отпадни газове е необходимо да се определят някои специфични характеристики. Така например за експериментално определяне на ефективния коефициент на вътрешна дифузия бяха направени изследвания за скоростта на реакцията при различна едрина на катализаторните частици (0.1-0.2 до 0.5-0.6 мм). Разработен бе модел на каталитичен реактор, при който се отчита

влиянието както на вътрешно-дифузионните, така и на външно-дифузионните процеси, което позволи да се получат данни за кинетиката на реакцията. Установено бе, че чрез изчисляването на ефективния коефициент на вътрешна дифузия на базата на разпределението на порите по размер се получават резултати, близки до определените експериментално, за разлика от използването на модела с паралелни пори и т.н. фактор на кривина на порите. В крайна сметка бе определено, че херогенно-каталитичното разлагане на озон върху Ag/SiO_2 протича като реакция от първи порядък с активизираща енергия от 65 kJ/mol. Тези данни са директно приложими при изчисления на параметрите в реактор за обезвреждане на отпадни газове, съдържащи озон. Използуваните инструментални методи показаха, че среброто на повърхността на свежия катализатор се намира под формата на метал, който в присъствие на озон се трансформира в сложна смес от Ag_2O_3 и AgO . Високата активност и стабилност на този катализатор е основа за бъдещо практическо приложение.

Изучени са реакциите на хетерогенно-каталитично разлагане на озон, окисление на CO и пълно окисление на органични вещества върху катализатор, представляващ кобалтов оксид със свръстехиометричен кислород, нанесен върху алуминиев оксид [10]. Установена бе висока активност на катализатора при разлагане на озон при температури от $-45\text{ }^\circ\text{C}$, дотигайки почти пълно превръщане при стайна температура, без да се наблюдава процес на дезактивиране. Особен интерес представлява поведението на катализатора при експерименти при нестационарни условия със стъпкообразно изменение на реакционната температура – стабилизацията на процеса се постига след първоначално по-ниска скорост на процеса и последваща активация. Предложен е реакционен механизъм, обясняващ това поведение на катализатора, според който в началния етап в резултат на взаимодействието с озона се получават активни центрове в окислено състояние, които на следващ етап възстановяват изходното си състояние. Именно поради ниската начална концентрация на активни центрове в окислено състояние наблюдаваната начална активност е по-ниска, отколкото при достигане на стационарна активност. Реакцията на пълно окисление на органични вещества е изследвана с изо-пропанол, като е установено, че в присъствие на озон реакционната температура е по-ниска със $185\text{ }^\circ\text{C}$ в сравнение с окисление с молекулен кислород, а също така специфичната активност спрямо изо-пропанола е по-висока, отколкото при окисление на CO с озон, като е допусната разлика в двата механизма на взаимодействие. Значителната активност на катализатора е обяснена с високото съдържание на подвижен кислород върху повърхността, получен по време на синтеза на активната фаза. Направено е заключение, че използването на озон като окислител не само води до повишаване на активността при ниски температури, но влияе и върху селективността на процеса.

Разработеният катализатор притежава едновременно висока активност по отношение на разлагането на озон и пълното окисление на органични вещества с озон, което го прави перспективен за приложение в пречиствателни съоръжения с комплексен състав на замърсителите. Това бе потвърдено чрез тестове с по-голям брой летливи органични съединения, имащи различни структура и свойства като хексан, толуен, изо-бутанол, етилбензен и кумен [14]. Подобни резултати бяха получени и за катализатор на базата на никелов оксид [11].

Установено бе, че каталитичното разлагане на озон върху Au/TiO_2 и Au/ZrO_2 протича при температури 25 – 80 °C с активиращи енергии 40 kJ/mol и 75 kJ/mol, съответно [1]. Експерименталните резултати показват, че изследваните катализатори са перспективни за приложение в процеса на озоно-каталитично окисление на органични замърсители в отпадни газове. Показано е, че при коректен подбор на експерименталните условия, включително и чрез тестове при нестационарни условия, в използвания изотермичен реактор могат да се създадат условия за получаване на данни, които не са повлияни от влиянието на външната дифузия.

Изследвана е реакцията на хетерогенно-каталитично разлагане на озон върху катализатори, съдържащи манган, кобалт и мед [2, 3], както по отношение на тяхната активност, така и стабилността им. Сравнено е поведението на три типа катализатори – (i) на базата на масивен манганов диоксид, (ii) на базата на нанесен върху алуминиев оксид манганов диоксид и (iii) на манганов нитрат, нанесен върху алуминиев оксид. С помощта на експерименти при нестационарни условия и импулсно подаване на реагенти от газова фаза са установени два стадия на процеса, първият от които се състои в рязко понижение на активността и втори, квази-стационарен стадий, характеризиращ се със сравнително запазване на активността за продължителен период от време. Основната причина за дезактивирането през първия етап е свързана с лимитиращия стадий при реакцията на разлагане на озон, а именно регенерацията на активните центрове на повърхността на катализатора. Дезактивирането при втория стадий е необратимо (до дадена температура в зависимост от катализатора) и се дължи на блокирането на активните центрове поради образуване на нитрати върху каталитизаторната повърхност.

Изследвани са каталитичните свойства на сребро – съдържащи катализатори на базата на MCM-41 и бета зеолити [6]. Съобразно измерените високи скорости на реакцията, подборът на експерименталните условия бе осъществен с оглед максимално ограничаване на влиянието на външно-дифузионната област, поради което стана възможно изчисляването на кинетичните параметри за отделните катализатори. Особено висока степен на разлагане бе установена за катализатори, съдържащи 2 - 5 тегл.% сребро (Ag-N -

MCM-41), като активността нараства с повишаване на съдържанието на сребро при запазване на съотношението Si/Al. От друга страна, с повишаване на съотношението Si/Al при H-MCM-41 се повишава и каталитичната активност по отношение на разлагането на озон.

Определени са скоростните константи за реакцията на хетерогенно-каталитично разлагане на озон върху катализатори, получени чрез модифициране със сребро на H-MCM-41, H-Beta-11 и SiO₂ [15]. Получени са данни за стабилността на работа на катализаторите. Установено е, че при съдържание на сребро в катализаторите 5 тегл. % най-активен е Ag-H-MCM-41-50, докато при съдържание 2 тегл. % сребро най-висока активност показва Ag/SiO₂. Тази особеност е обяснена с предположението, че среброто може да присъства върху каталитичната повърхност както под формата на изолирани йони, така също и като клъстери. При пробите с по-ниско съдържание на благородния метал преобладават изолираните сребърни йони, които вероятно са по-слабо активни при разлагането на озона, а получаването на по-активните клъстери започва след като носителът е наситен със сребърни йони. Добавянето на церий към Ag-H-MCM-41-50 спомага за повишаване на активността на катализатора, което е обяснено с възможността церият да играе стабилизираща роля.

Установено бе, че едно- и двукомпонентни катализатори на базата на Cu, Ce, и Zr, нанесени върху модифициран сребро-съдържащ зеолит ZSM-5 са перспективни за хетерогенно – каталитично разлагане на озон поради високата им активност при стайна температура, а така също и поради тяхната стабилност [21]. Катализаторите са получени чрез прилагането на различни методи за синтез, като е варирана концентрацията на основния метал – среброто, а част от катализаторите са модифицирани с добавянето на втори метал (Cu, Ce, и Zr). Анализът на данните е направен на базата на изчислените скоростни константи за 9 катализатора. Установено е, че добавянето на втори метал води до частично понижаване на активността, като най-слабо е понижението при Ce и най-силно понижение се наблюдава при добавянето на Cu. Най – активният от получените сребро – съдържащи катализатори 5Ag(Imp)-H(IE)-ZSM-5 е синтезиран чрез импрегниране на среброто и показва 97% конверсия (обемна скорост 133 000 h⁻¹) на разлагане на озон при стайна температура, като запазва своята активност с времето.

3. Каталитична редукция на азотни оксиди [работи 8, 12, 13, 17 - 20].

Каталитични изследвания върху редукция на азотни оксиди бяха проведени върху катализатор Ag/BaCO₃/Al₂O₃ [17]. Конструирана бе експериментална система за работа при нестационарни условия с редуване на окислителни и редукционни условия. За сравнителен

анализ бе използван катализатор Pt/Ba/Al₂O₃. Установено бе, че температурният интервал на работа на платиновия катализатор е много широк с максимална активност при 325 °C, докато при катализатора на базата на сребро се наблюдава най-висока активност при 510 °C. Освен обаче висока активност, задължително условие за практическото приложение на катализаторите за обезвреждане на газове от двигателите с вътрешно горене е да притежават устойчивост към въздействието на серен диоксид. За оценка на тази устойчивост на катализаторите бяха проведени изследвания с подаване на серен диоксид към окислителната реакционна смес. Резултатите показаха, че платиновият катализатор се дезактивира в значително по-висока степен от катализатора на базата на сребро. За по-надеждно сравняване на характеристиките на двата катализатора бяха изчислени скоростните константи, както за свежите, така и за отровените със серен диоксид проби. Установено бе, че след работа в среда на серен диоксид при паладиевия катализатор понижението в скоростната константа е 6.7 пъти, докато при сребърния катализатор това понижение е само 1.6 пъти. Предложен е механизъм на реакцията, който предполага натрупване на азотните оксиди върху каталитичната повърхност под формата на нитрити, които в окислителни условия се превръщат в нитрати с последващото разлагане на тези нитрати в присъствие на редуцираща газова смес. Получените данни очертават едно важно предимство на катализатора на базата на сребро – неговата по-висока устойчивост към въздействието на серен диоксид в сравнение с платиновите катализатори. Като продължение на тези изследвания бяха синтезирани катализатори на базата на Ag-Pt/Ba/Al₂O₃ в стремеж да се комбинират предимствата както на сребърните, така и на платиновите катализатори.

Изследвано бе каталитичното разлагане на диазотен оксид върху материали, получени при каталитично изгаряне на биомаса в кипящ слой с рецикулация [8]. Измерената активност се повишава с нарастване на съдържанието на каталитично – активни оксиди като CaO, MgO, Fe₂O₃ и Al₂O₃. Показано е, че както на повърхността, така и в слоя под повърхността (с дебелина 2-3 nm) се наблюдават следните метални йони: Ca²⁺, Mg²⁺ и Al³⁺, като желязото на повърхността е под формата на смес Fe²⁺ - Fe³⁺, а в слоя под повърхността е само под формата на Fe²⁺. Тези данни спомагат за адекватно обяснение на каталитичните свойства на изследваните материали по отношение на реакцията на разлагане на диазотен оксид (в допълнение – един от газовете с най-висок парников ефект – 324 пъти по-висок от този на въглеродния диоксид).

Изследвани са реакциите на пълно окисление на въглеводороди и редукция на азотни оксиди върху два катализатора – Ag/Al₂O₃ и Ag-H-ZSM-5, като е установено, че първият катализатор притежава по-висока активност при редукцията на азотни оксиди с редуктор октан, докато катализаторът на базата на зеолит е по-ефективен в реакцията

на пълно окисление [13]. Чрез комбиниране на двата катализатора, като първи слой е $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, се постига компенсация на наблюдаваната незадоволителна активност в окислителната реакция на октан и високите концентрации на получения въглероден оксид при работа само на $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор при ниски температури. Тези недостатъци се отстраняват чрез използването на допълнителен слой от $\text{Ag}-\text{H}-\text{ZSM}-5$. В резултат е постигнат комплексен ефект на пречистване на отпадните газове чрез двойната катализаторна система, което я прави една алтернатива на широко прилаганите катализатори на базата на благородни метали.

Проучени са възможностите за регенериране на отработен трипътен катализатор за двигатели с вътрешно горене чрез термична обработка и третиране със солна киселина [12]. Чрез използване на съвременни инструментални методи е показано, че в резултат на регенерационната обработка е върху повърхността на активната фаза на монолитния катализатор е постигнато повишаване на концентрацията на паладий (в сравнение с отработения и нерегенериран образец), респективно и повишаване броя на активните центрове. Извличането на натрупаните в резултат на експлоатацията фосфор и сяра води до повишаване на специфичната повърхност чрез освобождаване на запълнени пори с размери между 1 и 10 nm. Предложени са кинетични уравнения за процесите на редуция на азотен оксид и окисление на въглероден оксид. В резултат на приложените различни техники за регенерация е постигнато повишение на активността на монолитния катализатор при елиминиране на емисии от въглероден оксид, азотни оксиди и въглеводороди.

Изследвано е поведението на смесени оксидни системи на базата на ниобий и цирконий с цел разработване на ефективен катализатор за обезвреждане на отпадни автомобилни газове чрез селективна каталитична редуция [18, 20]. Като редуктор бе използван пропен. Установено бе, че $\text{Zr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$ притежава активност при сравнително ниски температури, а именно от порядъка на $200\text{ }^\circ\text{C}$, което е свързано с природата на органичните нитро-съединения, получени по време на реакцията. Относно механизма на реакцията бе установено, че пропенът претърпява трансформация до нитро-пропан, нитро-ацетон и ацетон, които се окисляват до ацетати и се разлагат до въглероден диоксид при температури от порядъка на $250\text{ }^\circ\text{C}$. За оценка на перспективността от практическа гледна точка за приложение като активна фаза за монолитни катализатори, с този образец бяха проведени тестове в присъствие на серен диоксид. Показано бе, че добавянето на ниобий към циркониев диоксид предотвратява окислението на серен диоксид в реакция на селективна редуция на азотни оксиди чрез пропен. При работа в присъствие на 200 ppm серен диоксид не бе наблюдаван процес на дезактивиране, като в присъствие на повърхностни нитрати се понижава температурата на окисление на серния диоксид и формирането на сулфати. Показано е,

че наличието на сулфатни групи на повърхността на катализатора води до намаление на количеството на адсорбирани нитрати, което от своя страна понижава каталитичната активност при селективната редукция на азотни оксиди.

Изследвана бе реакцията на каталитична редукция на азотни оксиди с октан върху сребърни катализатори, нанесени върху алуминиев и циркониев оксид [19]. С цел наподобяване геометрията на монолитни катализатори, пробите бяха тествани под формата на ленти от неръждаема стомана, върху които бе отложена като тънък слой активната фаза. Наблюдавано бе, че оптималната температура и за двата катализатора е 380 °С, както при носител циркониев диоксид активността е по-висока от тази при алуминиев оксид. За надеждно сравнение на каталитичната активност на катализаторите по отношение на редукцията на азотни оксиди бяха изчислени реакционните константи. На базата на тези изчисления бе установено, че при работна температура 380 °С за двата катализатора $K_{Ag/ZrO_2/SS}/K_{Ag/CeO_2/SS} = 1.2$, а при 380 °С това отношение има стойността 1.5. По този начин е получена количествена мярка за степента, с която е по-активен катализаторът, нанесен върху слой от циркониев оксид в сравнение с този, нанесен върху алуминиев оксид.

С помощта на разработена експериментална система за провеждане на изследвания по метода на термо-програмирана десорбция бяха изследвани причините за дезактивирането на нано-размерни златни катализатори, нанесени върху мезопорест циркониев диоксид при реакция на конверсия на въглероден оксид с водна пара [7,9]. Получени бяха данни за десорбцията на въглеродния оксид и въглеродния диоксид, допълнени с данни от тяхното количествено определяне. Резултатите от ТПД експериментите биха могли да се свържат с броя на достъпните активни центрове върху каталитичната повърхност, т.е. колкото са по-големи количествата на десорбираните въглероден оксид и доксид, толкова по – голям би следвало да е броят на достъпните активни центрове. Изводите от тези изследвания се различават значително от публикувани по-рано данни, според които дезактивирането на тези катализатори се дължи на «прекалена» редукция на носителя и агломериране. Следователно може да се предположи, че промените в активността на катализаторите за конверсия на въглероден оксид с водна пара вероятно се дължат на тяхната склонност да адсорбират въглероден оксид и да го натрупват под формата на карбонати, които дезактивират активните центрове на повърхността. Достоверността на това предположение е показана чрез окислителна обработка на образците, при което е постигнато не само възстановяване на началната активност, но дори е наблюдавано допълнително активиране. Тези резултати потвърждават, че дезактивирането не се дължи на агломериране на златото или носителя чрез необратима редукция.

Заклучение:

Постигнато е усъвършенстване на експерименталните подходи при изследване на каталитичните реакции с приложение в опазването на околната среда. Създадените оригинални изчислителни програми позволиха значителното повишаване качеството на анализа на експерименталните резултати чрез прилагане на комплексни модели на кинетиката и механизма на каталитичните реакции. Разработен е подход за получаване на кинетични данни за пряко приложение при симулиране на поведението на монолитни каталитични реактори.

В лаборатория «Реактивност на твърди повърхности» към Института по обща и неорганична химия (БАН) са създадени практически възможности за максимално завършен цикъл на изпитания на катализатори за опазване чистотата на въздуха.