

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

Ангелина Веселинова Михайлова

**Двустепенно обезвреждане на азотни оксиди
посредством акумулиращо-редукционен
катализ и адсорбция на остатъчния NO**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за присъждане на образователната
и научна степен “Доктор”

Научни ръководители: проф. д-р Пламен Стефанов

проф. д-р Антон Найденов

Научен консултант: доц. д-р Михаил Михайлов

София, 2013 г.

Дисертацията е написана на 110 страници формат А4 и съдържа 46 фигури и 9 таблици. Цитирани са 205 литературни източника.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на от часа в аудиторията на химическите институти при БАН (ул. “акад. Г. Бончев”, бл. 11, ет. II, ст. 225). Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОНХ – БАН (ул. “Акад. Г. Бончев” бл. 11, ет. III, ст. 302).

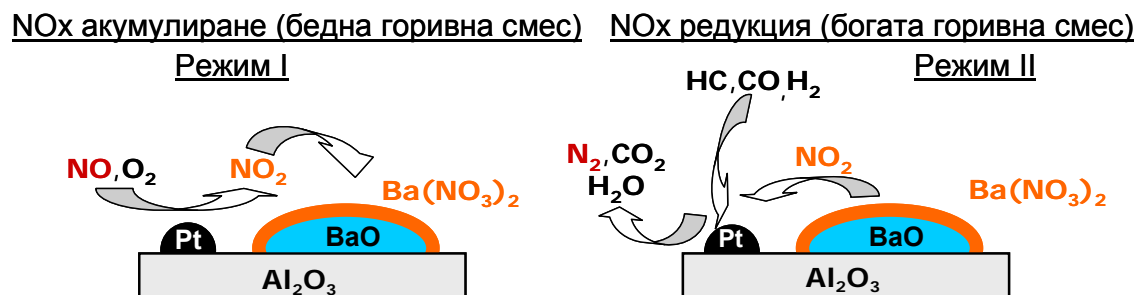
СЪДЪРЖАНИЕ

1.	Увод	2
2.	Акумулиращи катализатори за редукция на азотни оксиди	4
	2.1. Синтез на образците.....	4
	2.2. Каталитични отнасяния на образците	5
	2.3. Ефект на SO ₂ върху каталитичната активност.....	8
	2.4. Охарактеризиране на свежи и отработени образци.....	10
	2.5. Обобщаващи бележки	15
3.	Со-съдържащи зеолитни адсорбенти за NO	17
	3.1. Синтез на образците	17
	3.2. Предварително охарактеризиране	17
	3.3. Инфрачервена спектроскопия на адсорбиран NO.....	24
	3.4. Обобщаващи бележки	27
4.	Изводи.....	28
5.	Списък на публикациите, включени в дисертацията	31
6.	Списък на участия в конференции	31
7.	Списък на забелязаните цитати върху публикациите, включени в дисертацията.....	32

1. УВОД

Каталитичното обезвреждане на азотни оксиди (NO_x) в излишък на кислород е едно от големите предизвикателства в екологичния катализ. Едно от най-практичните решения за дизелови и работещи с бедни горивни смеси бензинови двигатели са акумулиращите катализатори за редукция на азотни оксиди ($\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$), разработени от Тойота през 1995 г. Те са намерили приложение и за някои стационарни източници на NO_x (напр. газови турбини). [Фигура 1](#) показва схематично механизма на действие на подобен катализатор. В този случай, катализаторът действа в условията на циклична смяна на режима на работа на двигателя с (i) бедни и (ii) богати горивни смеси. В режим (i), NO се окислява до NO_2 върху платината. След това, NO и NO_2 се адсорбират на повърхността на BaO под формата на бариев нитрити или нитрати. В режим (ii), отделените при разлагането на бариев нитрити/нитрати NO_x се редуцират до N_2 върху Pt повърхност от H_2 , CO и/или въглеродородите, съдържащи се в отходните газове. Тези катализатори се характеризират с високи степени на превръщане на NO_x до N_2 , но са сравнително скъпи и са високо чувствителни към отравяне със SO_2 .

Литературни данни показват, че катализатори от типа $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ проявяват висока активност в селективната каталитична реакция на NO_x с въглеродороди и висока толерантност към SO_2 . Освен това среброто е значително по-евтино (~ 60 -пъти) от платината. Всичко това подсказва възможността среброто да бъде използвано като алтернатива на платината за разработването на нови акумулиращи катализатори за редукция на NO_x .



Фиг. 1. Схема на механизма на акумулиране (лява част) и редукция (дясна част) на NOx върху катализатор Pt/Ba/Al₂O₃

Трябва да се отбележи, че нито една от разработените досега технологии не осигурява пълно почистване от азотни оксиди. Все още има проблем с елиминирането на остатъчни концентрации на NO от порядъка на ppm. Литературни и наши предварителни данни показват, че перспективни за тези цели могат да бъдат Co-съдържащи зеолитни адсорбенти. Основните им предимства са: (i) стабилно валентно състояние на Co йони, (ii) възможност за образуване на термично стабилни динитрозилни комплекси, (iii) устойчивост на динитрозилите по отношение на кислород и водни пари, (iv) ниска цена и (v) лесен синтез.

Целта на дисертацията е фундаментално изучаване на природата и механизма на процесите и на тази база разработване на нови материали за двустепенно пълно почистване на NOx включващо (i) обезвреждане на основното количество NOx посредством акумулиращо-редукционен катализ и (ii) последващо фино почистване чрез адсорбция на остатъчния NO. За постигането на тези цели бяха решени следните задачи: (i) синтез на нов тип Ag-съдържащи акумулиращи катализатори за редукция на азотни оксиди; (ii) изследване на тези катализатори в процесите на последователно акумулиране и редукция на азотни оксиди преди и след

отравяне със серен диоксид; (iii) синтез на Со-съдържащите зеолити и изследване на влиянието на метода на синтез върху адсорбцията на NO; (iv) изследване на възможността за прилагане на Со-съдържащи зеолити като адсорбенти на NO в ниски концентрации.

2. Акумулиращи катализатори за редукция на азотни оксиди

2.1. Синтез на образците

Използваните означения и някои характеристики на образците, изследвани с оглед на тяхното приложение като акумулиращи катализатори за редукция на NO_x, са представени в [табл. 1](#). Образците бяха синтезирани чрез (последователно) импрегниране на носителя с водни разтвори на прекурсорите на съответните компоненти. При импрегнирането със сребърен нитрат бе добавен формалдехид (ФА), който го редуцира до метално сребро. Образците бяха накалиени при 773 К. Катализаторите, съдържащи благородни метали, бяха накрая редуцирани с водород при 873 К.

Табл. 1. Синтезирани образци и някои техни характеристики.

№	Образец	Начин на получаване	Състав, мас. %	Спец. пов., m ² g ⁻¹
1	Ba/Al ₂ O ₃	Утаяване	10 % Ba	121
2	Ag/Ba/Al ₂ O ₃	Импрегниране с добавяне на ФА	10% Ba, 1.8 % Ag	128
3	Pt/Ba/Al ₂ O ₃	Импрегниране	10% Ba, 0.2% Pt	150
4	Ag-Pt/Ba/Al ₂ O ₃	Импрегниране	10% Ba, 0.1% Pt, 2 % Ag	158
5	Pd-Pt/Ba/Al ₂ O ₃	Импрегниране	10% Ba, 0.1% Pt, 0.2 % Pd	195

2.2. Каталитични отнасяния на образците

Каталитичните тестове бяха проведени с поток на газова смес, чийто състав циклично се променяше за създаване на два работни режима: (i) окислителен (поток, съдържащ $\text{NO}_x + \text{O}_2$) и (ii) редукиционен ($\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CO}$). В тези режими, азотните оксиди се (i) адсорбират, т.е. акумулират, след което (ii) десорбират и редуцират. Тези редокс цикли бяха повтаряни до достигане на възпроизводими стойности на конверсията на NO_x при всяка работна температура. Тестовите бяха проведени в интервала 473 – 823 K, който включва типичните работни температури за акумулиращо-редукиционните катализатори. [Фигура 2](#) илюстрира поведението на $\text{Ag}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ по време на един акумулиращо-редукиционен цикъл при 753 K.

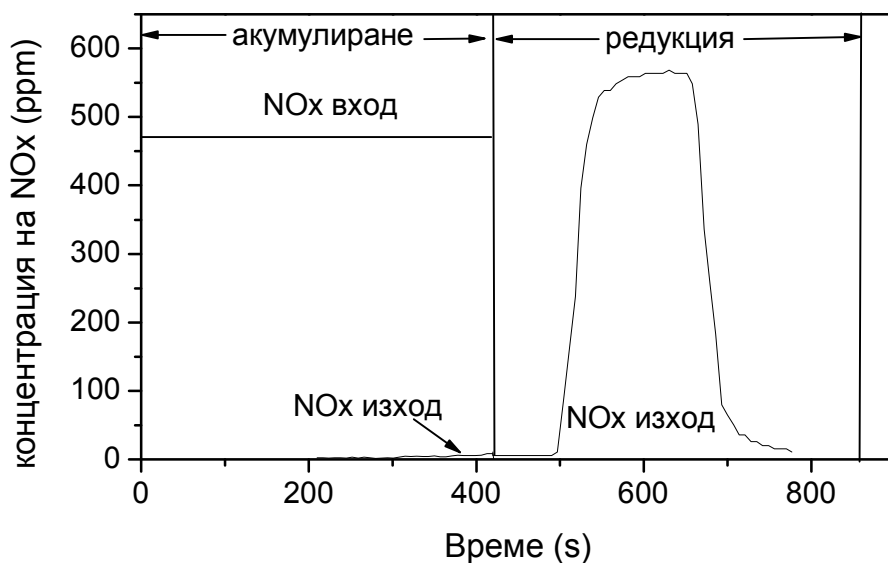
Поради факта, че кинетичните режими не са стационарни, конверсиите на NO_x и съответните скоростни константи се пресмятат на базата на интегралните площи, съответстващи на подадените, адсорбираните и десорбираните количества NO_x по формулите (1) – (3):

$$S_{\text{adc}} = S_{\text{nod}} - S_{\text{прем}}; S_{\text{ред}} = S_{\text{adc}} - S_{\text{дес}} \quad (1)$$

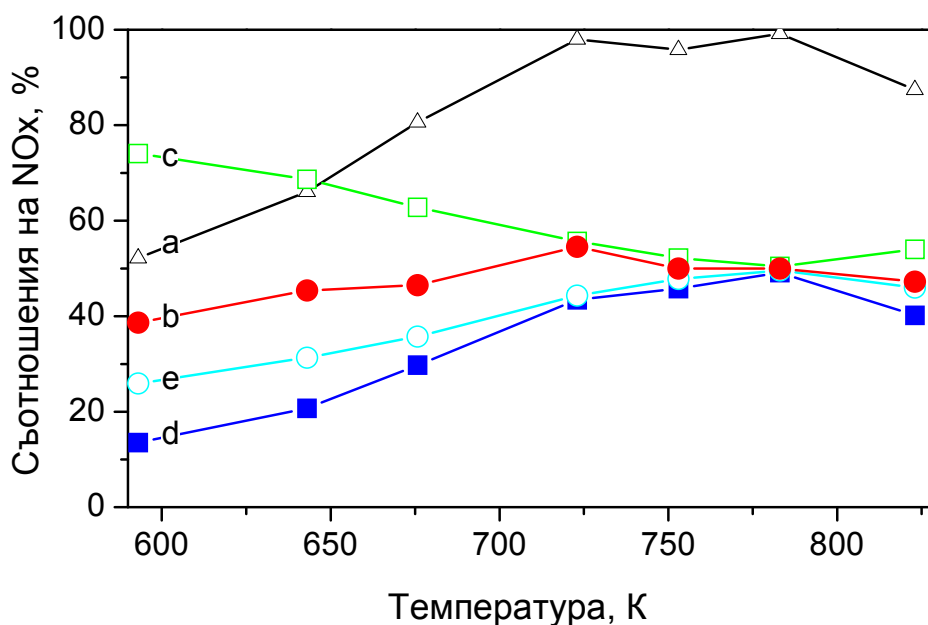
$$X = \frac{S_{\text{ред}}}{S_{\text{nod}}} \quad (2)$$

$$k = -GHSV \times \ln[1 - X] \quad (3)$$

където са използвани следните означения: S_{adc} , S_{nod} , $S_{\text{прем}}$, $S_{\text{дес}}$, $S_{\text{ред}}$ – количества съответно на адсорбираните, подадените, преминалите, десорбираните и редуцираните NO_x , X – степен на превръщане на NO_x ,



Фиг. 2. Цикъл на акумулиране (420 s) и редукция (300 s) върху катализатор Ag/Ba/Al₂O₃ при 753 K.



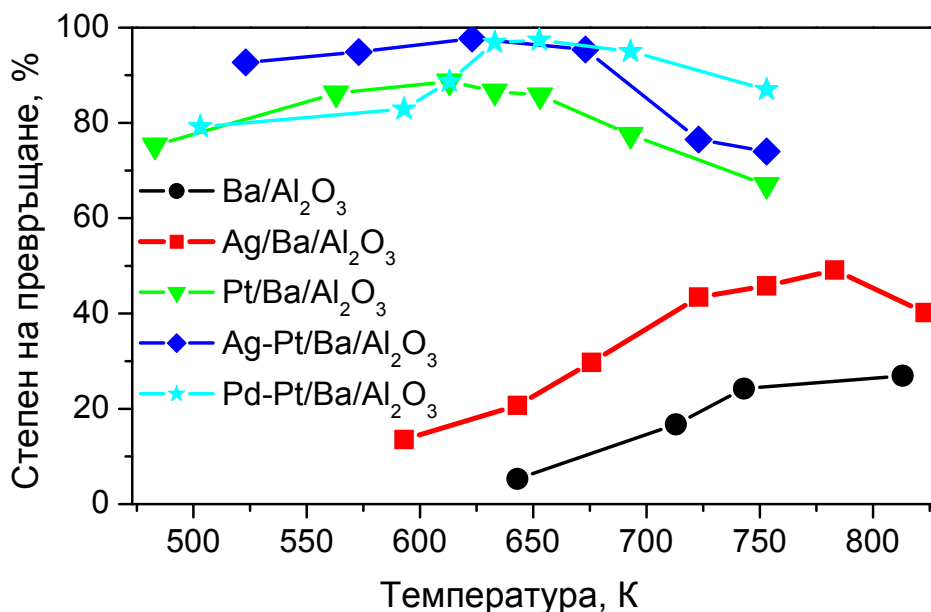
Фиг. 3. Разпределение на NOx в етапите на акумулиращо-редукционния процес в зависимост от температурата върху катализатор Ag/Ba/Al₂O₃. Съотношения на NOx: адсорбирани/ подадени (a), десорбирани/ подадени (b), десорбирани/ адсорбирани (c), редуцирани/ подадени (d), редуцирани/ адсорбирани (e).

$GHSV$ – обемна скорост [h^{-1}], k – скоростна константа [h^{-1}], валидна за режим с идеално изместване (вж. дисертацията). Бе прието, че в случая, подобно на селективната каталитична редукция, процесът е от първи порядък по отношение на NO_x .

Бе установено, че $Ag/Ba/Al_2O_3$ адсорбира 50–95 % от подадените NO_x в температурния интервал 573–823 К, като максимум в адсорбцията беше наблюдаван при 723–773 К (фиг. 3). Количеството на десорбираните по време на редукционния стадий азотни оксиди е 50–80 % от адсорбираните като кривата минава през минимум от 50 % при 773 К. За сравнение, $Pt/Ba/Al_2O_3$ адсорбира практически цялото количество NO_x при 480–700 К, а десорбираните не надвишават 20 % от адсорбираните.

Фигура 4 показва температурната зависимост на степента на превръщане на азотните оксиди върху различните образци. Характерно за всички криви е, че при определена температура минават през максимум. Образецът $Ag/Ba/Al_2O_3$ се характеризира с максимална конверсия от 50 % при 773 К. Като сравнителни образци бяха изследвани Ba/Al_2O_3 и класическият катализатор $Pt/Ba/Al_2O_3$. Двукратно по-ниската активност на образца Ba/Al_2O_3 (25 %) в сравнение с тази на $Ag/Ba/Al_2O_3$ свидетелства за същественото значение на Ag като катализаторен компонент.

Върху $Pt/Ba/Al_2O_3$ се постига 90 % конверсия при 620 К. При високи температури обаче разликите в конверсиите върху Pt и Ag катализатор намаляват – те се различават с 20 % при 753 К. Това подсказва възможността среброто да бъде използвано и в присъствие на SO_2 в отходните газове, тъй като в този случай са необходими по-високи работни температури за регенериране на катализатора по време на редукционния стадий.



Фиг. 4. Температурна зависимост на степента на превръщане на азотни оксиди до N_2 върху различните катализатори.

Предишни изследвания показват, че някои биметални катализатори са изключително ефективни. Ето защо ние изучихме системите Ag-Pt/Ba/Al₂O₃ и Pd-Pt/Ba/Al₂O₃. Степента на превръщане върху двата биметални катализатора е ~ 95 % при температури около 650 К. Ag-Pt катализаторът е по-активен при $T < 630$ К, а Pd-Pt катализаторът, при $T > 680$ К. Резултатите показват синергичен ефект между двата метала, в резултат на което, те се характеризират с по-висока активност от монометалните катализатори.

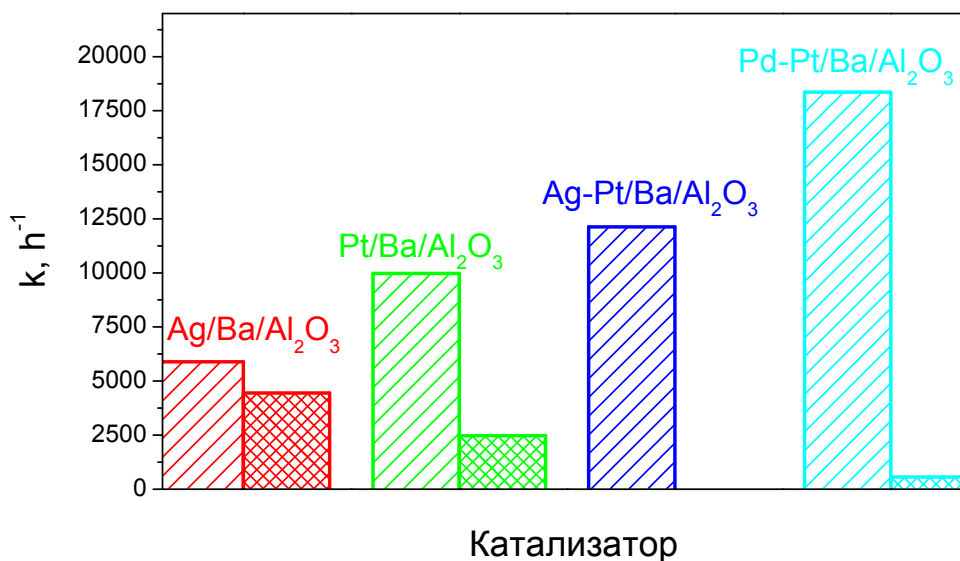
2.3. Ефект на SO₂ върху каталитичната активност

Основен недостатък на типичния акумулиращо-редукционен катализатор Pt/Ba/Al₂O₃ е слабата му устойчивост по отношение на отравянето със SO₂.

Устойчивостта на катализатори спрямо каталитичната отрова SO_2 бе изследвана при 753 К. Бе установено, че обработката на $\text{Ag}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ със SO_2 води до понижаване на конверсията на NO_x с около 12 %, основно поради понижаване на ефективността му по време на редуционния цикъл. Напротив, тази обработка предизвиква драстично понижаване на активността (~ 3 пъти) на $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, което е свързано най-вече с намаляването на адсорбционния му капацитет по отношение на NO_x .

При биметалния катализатор Ag-Pt ефектът на SO_2 е значителен по отношение на адсорбцията на NO_x и напълно елиминира ефективността му по време на редуционната фаза, което води до пълното му дезактивиране. В случая на катализатора Pd-Pt , SO_2 предизвиква значително понижаване на ефективността му и в двете фази, но все пак не води до пълно дезактивиране.

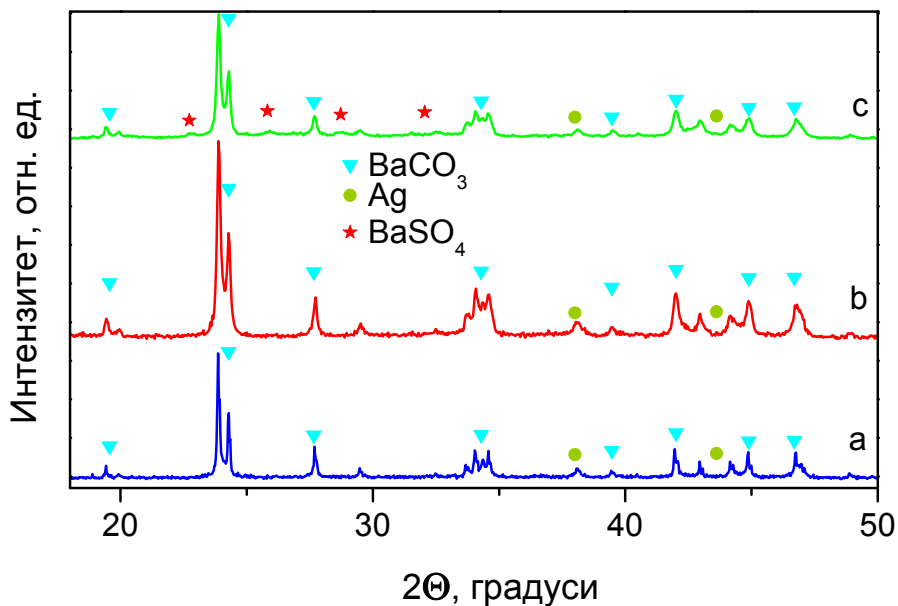
Фигура 5 представя скоростните константи за NO_x превръщане преди и след отравяне със SO_2 , определени при 753 К. Прието бе, че реакцията е от първи порядък по отношение на азотните оксиди. Данните от **фиг. 5** показват драстично над четирикратно намаление на активността за Pt катализатор, докато Ag катализатор проявява относително по-добра устойчивост (k намалява ~ 1.3 пъти). Биметалните катализатори се характеризират с най-големи скоростни константи, но се дезактивират най-драстично след отравянето, като Ag-Pt катализаторът се дезактивира напълно. Поради това биметалните катализатори не представляват практически интерес и не бяха изследвани по-нататък. Трябва да се отбележи, че Ag катализатор се характеризира с най-висока стойност на скоростна константа след отравяне.



Фиг. 5. Скоростни константи, определени за катализаторите преди (ляв стълб) и след (десен стълб) отравяне със SO_2 при 753 K.

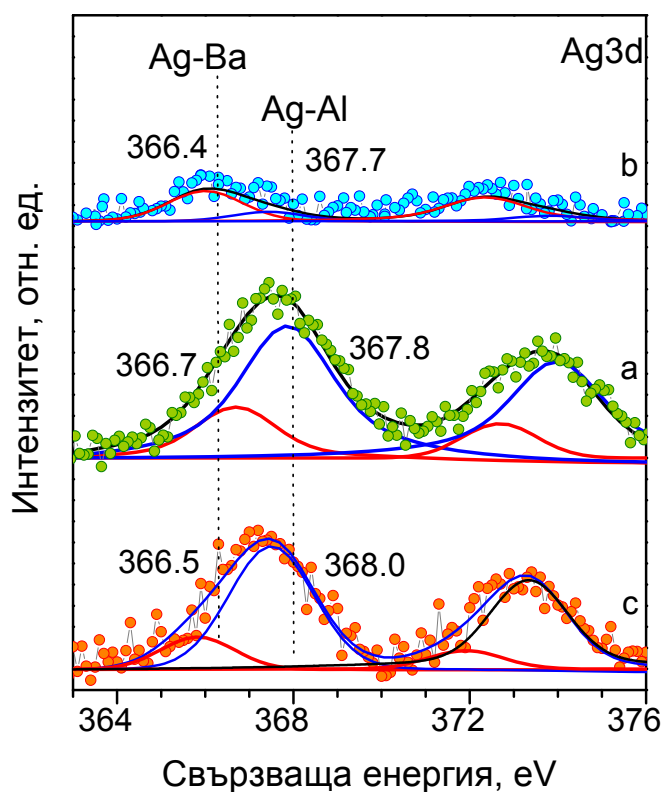
2.4. Охарактеризиране на свежи и отработени образци

Рентгенова дифракция. Фазовият състав на свежи и отработени катализатори, включително след отравяне със SO_2 , бе определен с рентгенова дифракция. Дифрактограмата на свеж образец Ag/Ba/Al₂O₃ показва наличие на орторомбичен BaCO₃ (фиг. 6). Образецът Pt/Ba/Al₂O₃ съдържа и хексагонал BaAl₂O₄. В сравнение със свежия, отработеният Ag/Ba/Al₂O₃ се характеризира с по-малък размер на кристалитите на Ag⁰ и BaCO₃. Те съответно намаляват от 38 на 20 nm и от 130 на 70 nm. След отравяне със SO_2 голяма част от бария в Pt/Ba/Al₂O₃ се превръща в орторомбичен BaSO₄, което обяснява значителното понижаване на адсорбционния му капацитет по отношение на NO_x. Рентгенограмата на Ag/Ba/Al₂O₃ катализатор след отравяне със SO_2 също показва наличие на орторомбичен BaSO₄, но само в много малки количества. Това е в съответствие с малката му степен на дезактивиране след обработка със SO_2 .



Фиг. 6 Рентгенограми на катализатор $Ag/Ba/Al_2O_3$: свеж (a), отработен (b) и отровен със SO_2 (c).

Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФЕС). Разпределението и химичното състояние на различните елементи на повърхността на образците бе изучено с РФЕС. В спектъра на свежия катализатор $Ag/Ba/Al_2O_3$ се наблюдава пик на $Ag3d_{5/2}$, който може да бъде разложен на два компонента при 366.7 и 367.8 eV (фиг. 7). Те съответно се приписват на фотоемисията от сребърни метални частици в контакт с $BaCO_3$ (Ag-Ba) и Al_2O_3 (Ag-Al). Отместването на свързващата енергия (СЕ) на Ag-Ba до толкова ниски стойности може да бъде обяснено с електронен трансфер от основния бариев карбонат към металните частици. Бе оценено, че Ag-Ba е $\sim 30\%$, а Ag-Al, $\sim 70\%$. След каталитичния тест сигналът на Ag-Ba се запазва, докато този на Ag-Al намалява значително. Това може да бъде обяснено с агломериране на сребърните частици или дифузия на сребро навътре в порите на носителя, където е недостъпно за РФЕС анализ. Данните от РФА обаче



Фиг. 7. РФЕ спектри ($Ag3d$) на катализатор $Ag/Ba/Al_2O_3$: свеж (a), работил (b) и отровен със SO_2 (c).

показват понижаване на размера и изключват първата възможност.

Пикът $Ag3d_{5/2}$ на $Ag/Ba/Al_2O_3$ след отравяне отново се състои от два компонента при 366.5 и 368.0 eV. Първият компонент показва, че взаимодействието със SO_2 не предизвиква промяна в количеството и химичното състояние на $Ag-Ba$. Вторият компонент обаче се свързва с частично сулфатиране на $Ag-Al$, тъй като близка стойност на СЕ е намерена за Ag_2SO_4 , формиран след излагане на Ag/Al_2O_3 на SO_2 . Това вероятно е причината за слабото понижаване на ефективността на катализатора $Ag/Ba/Al_2O_3$ по време на редукционната фаза. В този случай интензивността на пика е близка до тази на свежия образец (за разлика от този на отработения катализатор), което показва, че сулфатите стабилизират среброто върху повърхността на Al_2O_3 и Ag не може да дифундира в порестата текстура на Al_2O_3 по време на каталитичния тест.

Въз основа на съотношението на площите на пиковете на $\text{Ba}3d_{5/2}$ и $\text{S}2p_{3/2}$ бе оценено, че вероятно част от сярата е свързана и под формата на сулфати върху алуминиевия оксид.

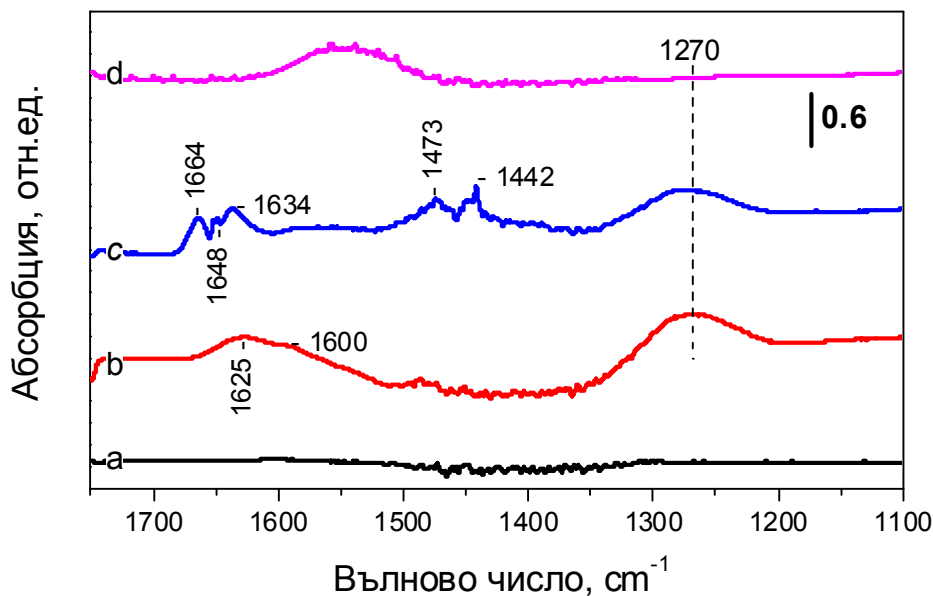
Въз основа на данните от РФЕС бе оценено, че $\sim 70\%$ от бария в изложението на SO_2 $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ е блокиран като BaSO_4 , което съответства на степента на дезактивиране на Pt катализатор.

ИЧ спектроскопия на повърхностни съединения. Използването на CO като ИЧ молекула-сонда не показва наличието на метално сребро върху свеж образец $\text{Ag}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (евакуиран при 673 K). Това е в съответствие с резултатите на редица автори, които показват, че Ag^0 не адсорбира CO. Напротив, адсорбцията на CO върху $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ води до появата на ивица при 2067 cm^{-1} , която се приписва на $\text{Pt}^0\text{-CO}$ карбонили и разкрива наличието на метална платина в този образец.

Освен това, ИЧ спектроскопията бе използвана за изучаване на механизма на акумулиране и редукция на азотните оксиди.

Взаимодействието на образец $\text{Ag}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$, съдържащ нитрати, с CO при 673 K води до появата на ивица при 2167 cm^{-1} , която намалява по интензитет в присъствието на NO_2 . Тя се приписва на повърхностни цианиди от типа $\text{Ag}^+\text{-CN}^-$. Най-вероятно те се формират при редукция на нитратите на повърхността на образца, и са важни междинни съединения в акумулиращо-редукционния катализ, както е предположено напр. при селективната каталитична редукция на NO_x върху $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, или редукцията на NO с CO върху трипътен катализатор.

Фигура 8 показва ИЧ спектрите на адсорбирани съединения върху $\text{Ag}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ след последователно въвеждане на NO и O_2 в кюветата. След



Фиг. 8. ИЧ спектри на адсорбирани съединения върху $Ag/Ba/Al_2O_3$: след адсорбция на NO ($1,3\text{ kPa}$) при 298 K (a), след коадсорбция на NO и O_2 (3 kPa) при 673 K и евакуация при 298 K (b), след добавяне на $12,6\text{ kPa}$ пропен при 298 K (c), след нагряване при 673 K (d).

контакт на образеца с NO , не бе установено наличието на измеримо количество адсорбирани съединения. Добавянето на малки количества кислород в системата $NO-Ag/BaCO_3/Al_2O_3$ води до развитие на ивица на нитрити (1221 cm^{-1}), които в излишък на кислород се превръщат в нитрати, характеризиращи се с ивици при 1625 , 1600 и 1270 cm^{-1} . Въвеждането на пропен към образеца дори при стайна температура води до развитието на ивици при 1664 , 1648 , 1634 , 1473 , и 1442 cm^{-1} , дължащи се на адсорбиран пропен. В същото време интензитетът на ивиците на нитратите намалява в известна степен, което показва протичането на конкурентна адсорбция. Когато образецът бе нагрят в атмосфера от пропен при 673 K всички повърхностни NO_x съединения изчезват. Тъй като бе установено, че адсорбираните NO_x са стабилни под формата нитрити след евакуация при тази температура, тези резултати показват, че протича пълна редукция на повърхностните NO_x до N_2 от пропена.

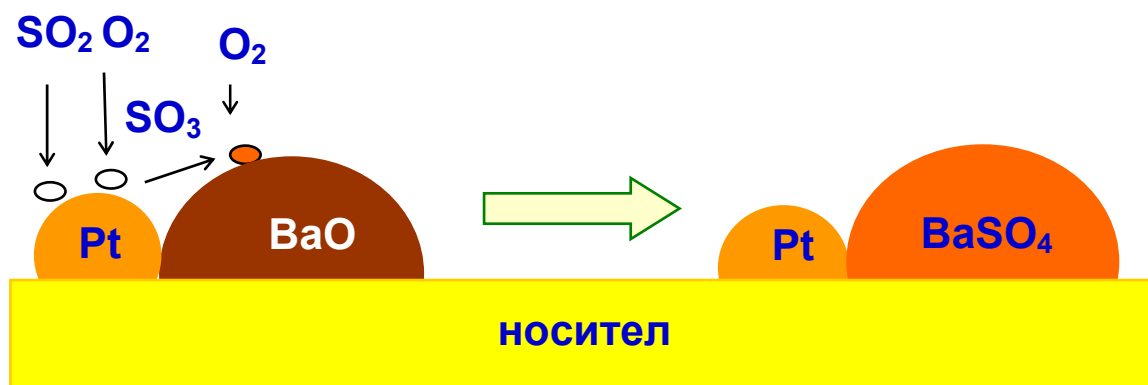
За разлика от Ag/Ba/Al₂O₃ катализатора, върху който се наблюдават само нитрати в условията на излишък от O₂, върху Ba/Al₂O₃ се наблюдава образуването на значителни количества нитро-нитритни съединения, което показва, че среброто играе важна роля във формирането на нитрати. Важно е да се отбележи, че адсорбираните NO_x се редуцират по-лесно върху Ag катализатор, което е от съществено значение за почистването от NO_x. Тези резултати са в съответствие с много по-висока активност на Ag/Ba/Al₂O₃ в сравнение с Ba/Al₂O₃.

2.5. Обобщаващи бележки

ИЧ спектроскопските изследвания показаха, че върху нашия Ag катализатор NO_x се адсорбират първоначално под формата на нитрити, след което се окисляват до нитрати и като такива се акумулират върху катализатора. Последващото взаимодействие с пропен води до разлагане на адсорбираните нитрати до N₂ и формиране на карбонатни съединения. Подобен механизъм е бил предложен в литературата и за Pt катализатор. Експериментът с CO, използван като редуктор, показва възможността цианидите, свързани с Ag⁺, да играят ролята на междинни съединения в редукционната фаза.

Бе установено, че след няколко цикъла на адсорбция и редукция кристалите от бариев карбонат и сребро намаляват в известна степен по размер. Освен това, среброто в контакт с Al₂O₃ (70 % от всичкото сребро в образеца) дифундира в порестата текстура на Al₂O₃. След излагане на SO₂ обаче такъв ефект не бе наблюдаван по време на теста.

Фигура 9 показва механизма на отравяне със SO₂ на типичния акумулиращо-редукционен катализатор Pt/Ba/Al₂O₃. Серният диоксид се



Фиг. 9. Схема на механизма на отравяне на катализатор $Pt/Ba/Al_2O_3$ със SO_2 .

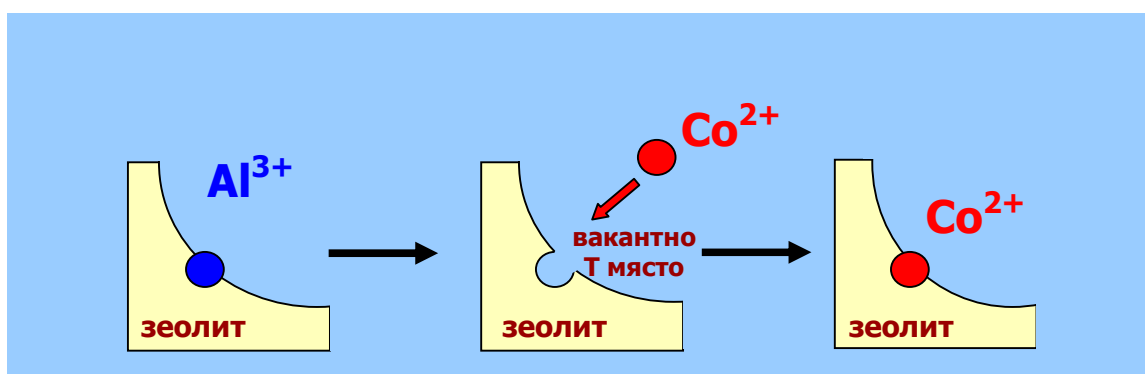
оakisлява до SO_3 върху платината, след което в присъствието на кислород се акумулира под формата на $BaSO_4$. Обработката на $Ag/Ba/Al_2O_3$ със SO_2 обаче има незначителен ефект върху адсорбционния му капацитет спрямо NO_x , тъй като се формират само малки количества от бариев сулфат. Това може да бъде обяснено основно със значително по-ниска активност на среброто в реакцията на окисление на SO_2 до SO_3 в сравнение с платината. Слабото понижаване на каталитичната активност се дължи главно на понижената активност на катализатора по време на редукция. Вероятно това е свързано с частичното сулфатиране на среброто в контакт с Al_2O_3 .

Бе установено, че $Ag/Ba/Al_2O_3$ е по-слабо активен от $Pt/Ba/Al_2O_3$ като катализатор за акумулиране и редукция на азотни оксиди. Той обаче е по-устойчив към каталитичната отрова SO_2 , което го прави привлекателен за практическо приложение. Опитът за създаване на по-активен катализатор посредством съчетаване на сребро и платина бе успешен. За съжаление обаче, той се дезактивира напълно в присъствие на SO_2 , което вероятно се дължи на присъствието на Pt.

3. Со-съдържащи зеолитни адсорбенти за NO

3.1. Синтез на образците

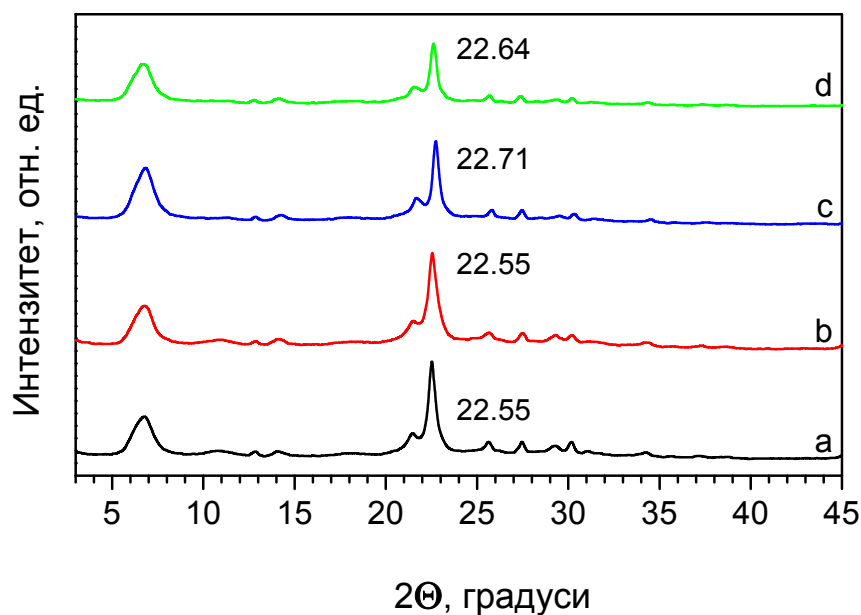
Ние проведохме сравнително изследване на Со-съдържащи ВЕА зеолити, получени по два различни начина. Образец СоАlВЕА (0.4 %) бе получен посредством йонен обмен на АlВЕА с воден разтвор на Со(НО₃)₂. Други два образца с различна концентрация на кобалт (0.7 и 4.0%) бяха получени по нов двустепенен метод, включващ (i) създаване на вакантни Т-места посредством деалуминиране на АlВЕА с азотна киселина и (ii) последващо вграждане на Со²⁺ йони в зеолитната решетка посредством импрегниране на получения деалуминиран зеолит SiВЕА с разтвор на Со(НО₃)₂ (фиг. 10). Тези образци съответно са означени като СоSiВЕА.



Фиг.10. Схема на двустепенния метод за получаване на СоSiВЕА зеолит.

3.2. Предварително охарактеризиране

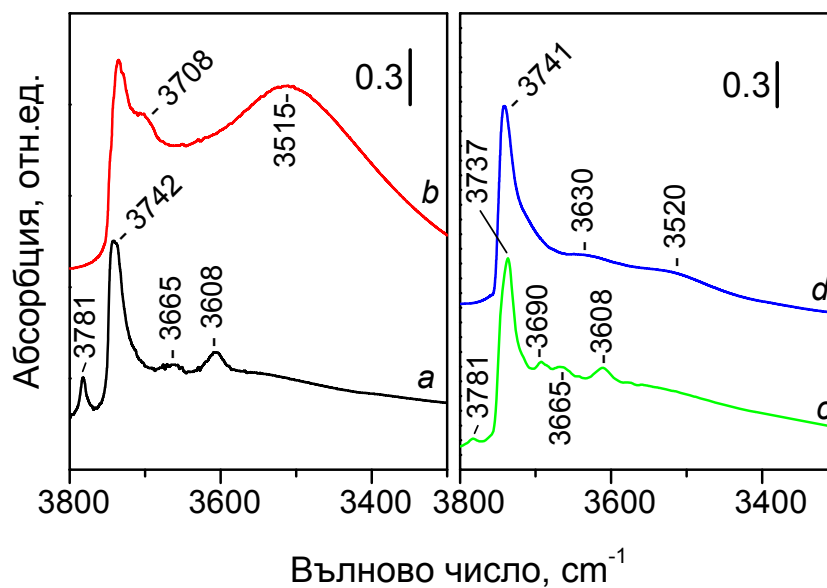
Рентгенова дифракция. Сравнението на дифрактограмите на АlВЕА и SiВЕА (фиг. 11) показва, че обработка с HNO₃ не води до значими промени в кристалната структура на зеолита.



Фиг. 11. Рентгенограми на образците: AlBEA (a), 0.4 % CoAlBEA (b), SiBEA (c) и 0.7 % CoSiBEA (d).

Междуплоскостното разстояние d_{302} , съответстващо на дифракционния пик при $22 - 23^\circ$, бе използвано за качествена оценка на решетъчното свиване/раздуване на структурата на зеолита. Деалуминирането води до слабо намаляване на d_{302} (3.942 Å за AlBEA и 3.912 за SiBEA), което показва известно свиване на решетката на зеолита. Последващото въвеждането на кобалт в SiBEA обаче предизвиква нарастване на d_{302} до 3,939 Å, което е указание за включване на Co^{2+} йони в тетраедрични места в решетката на зеолита, което води до нейното раздуване. Напротив, йонният обмен на AlBEA с кобалт няма такъв ефект.

ИЧ спектроскопия. В ОН областта на ИЧ спектъра на зеолита AlBEA (активиран при 673 K) се регистрират ивици на Al–OH (3781 и 3665 cm^{-1}), киселинни Al–(OH)–Si (3608 cm^{-1}) и Si–OH групи (3742 и 3737 cm^{-1}) (фиг. 12). Малката ширина на ивицата при 3742 cm^{-1} е указание, че Si–OH групите са изолирани.



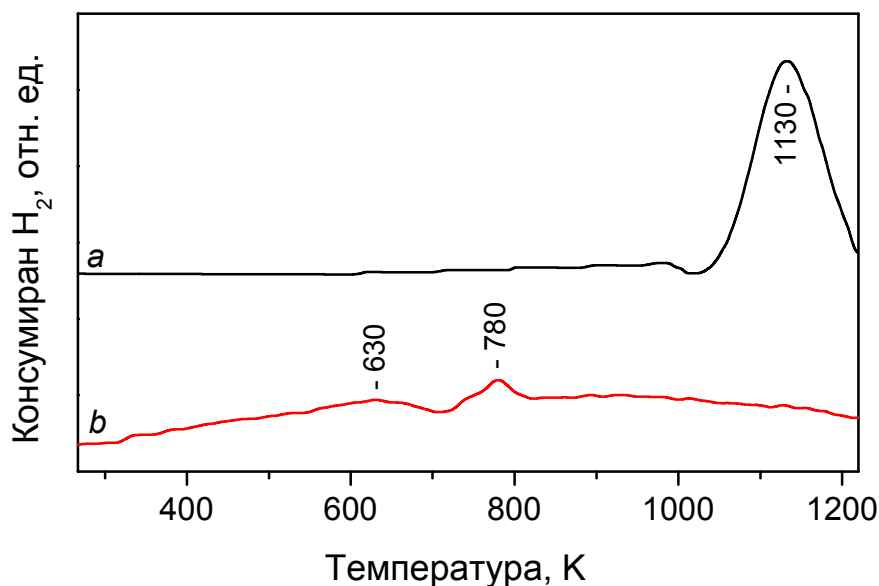
Фиг. 12. ИЧ спектри в ОН областта на образците, активирани при 673 К: AlBEA (a), SiBEA (b), 0.4 % CoAlBEA (c) и 0.7 % CoSiBEA (d).

В спектъра на SiBEA не се наблюдават ивици на Al–OH и Al–(OH)–Si, което показва, че Al е напълно отстранен при обработка на AlBEA с HNO₃. Същевременно се появяват нови ивици: при 3708 cm⁻¹ на терминални силанолни групи и при 3515 cm⁻¹ (интензивна широка ивица) на H-свързани Si–OH групи. В литературата е прието последните да се наричат “хидроксилни гнезда” и са свързани със създадените вакантни T-места.

В спектъра на CoAlBEA зеолит се наблюдава ивица при 3690 cm⁻¹, която не се наблюдава в спектъра на изходния AlBEA зеолит. Тя вероятно характеризира образуването на Co–OH. Ивицата при 3608 cm⁻¹ на CoAlBEA е с около 20 % по-ниска по интензивност в сравнение с тази на AlBEA, което показва че йонният обмен с киселинните OH групи не е протекъл напълно. Понижаването на интензивността на ивицата при 3781 cm⁻¹ е по-ясно изразено, което показва, че групите Al–OH се обменят по-ефективно.

Анализът на спектъра на CoSiBEA разкрива наличието на две слаби широки ивици при 3630 и 3520 cm^{-1} . Интензивността на ивицата при 3520 cm^{-1} е незначителна в сравнение с тази на SiBEA зеолита, което показва, че протича специфично взаимодействие между Co и “хидроксилните гнезда”. Ивица при 3630 cm^{-1} е слабо интензивна и не се наблюдава в спектъра на SiBEA. Ние предполагаме, че тя се дължи на H-свързани Si-OH групи, които се намират в силно взаимодействие с включените в решетката тетраедрични Co^{2+} йони.

Температурно-програмирана редукция. ТПР кривата на CoSiBEA показва един добре изразен пик при 1130 K (фиг. 13). Температурата 1130 K за редукция на Co^{2+} е по-висока от тази, определена в предишни изследвания с аналогични образци (напр. Co-ZSM-5). Това показва, че между кобалта и зеолитната решетка са протекли силни взаимодействия, водещи до значително стабилизиране на Co^{2+} в деалуминирания SiBEA.

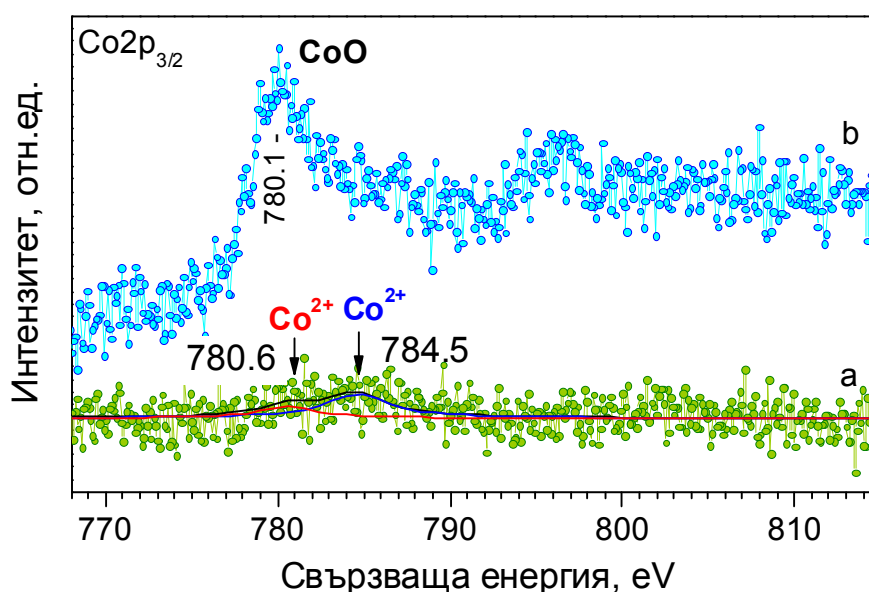


Фиг. 13. ТПР криви на образците, накалиени при 773 K: 0.7 % CoSiBEA (a) и 0.4 % CoAlBEA (b).

ТПР профилът на CoAlBEA показва два редукционни пика при много по-ниски температури, при 630 и 780 К, и широк пик между 400 и 1100 К. Тези данни показват, че обмененият кобалт е по-слабо свързан със зеолита и съответно се редуцира по-лесно. Тъй като този образец съдържа основно Co^{3+} йони (виж по-долу), пикът при 630 К може да бъде приписан на редукцията на Co^{3+} до Co^{2+} , а пикът при 780 К - на редукцията на Co^{2+} до Co^0 .

Рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Химичното състояние на кобалта бе изучено с РФЕС. Интензитетът на $\text{Co}2p_{3/2}$ пика на 0.7 % CoSiBEA е много слаб, което се дължи на ниското съдържание на кобалт в този образец (фиг. 14). Компютърното му разлагане показва, че той се състои от два компонента със свързващи енергии при 780.6 и 784.5 eV, които могат да бъдат приписани на два вида Co^{2+} йони.

В спектъра на CoSiBEA с по-високо съдържание на Co доминира пик при 780.1 eV, който се дължи на CoO. Вероятно той се формира на външната повърхност на зеолита, което води до регистриране на сравнително високоинтензивен $\text{Co}2p$ пик.



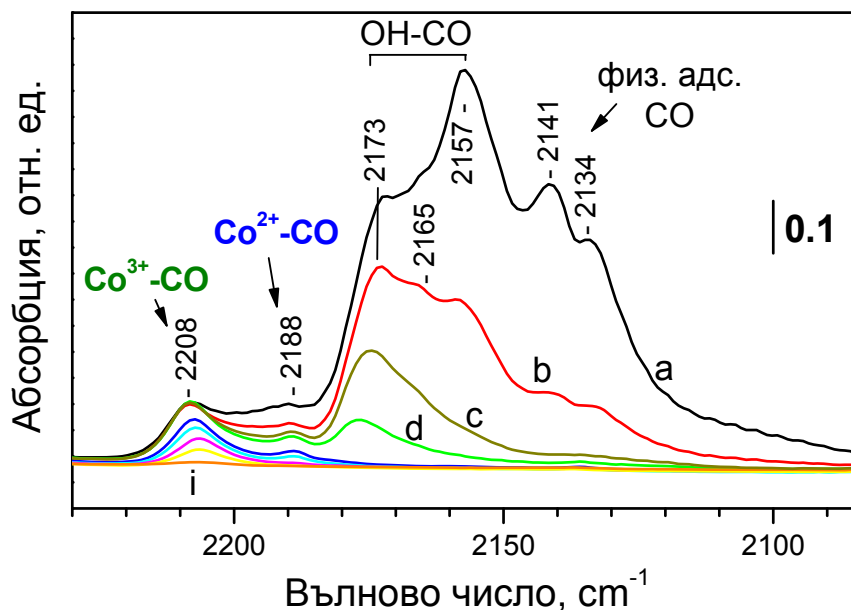
Фиг. 14. РФЕ спектри ($\text{Co}2p_{3/2}$) на 0.7 % CoSiBEA (a) и 4 % CoSiBEA (b).

Инфрачервена спектроскопия на адсорбиран СО. Со-съдържащите зеолити бяха детайлно охарактеризирани с помощта на ИЧ спектроскопия на молекули-сонди (СО, NO), тъй като това е мощен метод за охарактеризиране на електрофилността, окислителното и координационно състояние на достъпните метални катиони в зеолити. Наблюдаваните ИЧ ивици и тяхната интерпретация са обобщени в [табл. 2](#).

Табл. 2. Адсорбционни комплекси, формирани върху 0.7 % CoSiBEA и 0.4 % CoAlBEA след адсорбция на СО и NO.

Образец	Центрове	Адсорбция на СО при 100 К	Адсорбция на NO при 298 К
CoAlBEA	Al-(OH)-Si, 3608 cm ⁻¹	OH-CO, 2173 cm ⁻¹ , $\Delta\nu(\text{OH}) = -300 \text{ cm}^{-1}$	
	Al-OH, 3665 cm ⁻¹	OH-CO, 2165 cm ⁻¹ , $\Delta\nu(\text{OH}) = -195 \text{ cm}^{-1}$	
	Si-OH, изол. 3741 cm ⁻¹	OH-CO, 2157 cm ⁻¹ , $\Delta\nu(\text{OH}) = -90 \text{ cm}^{-1}$	
	Co-OH, 3690 cm ⁻¹	OH-CO, $\nu(\text{CO})_{\text{маск.}}$, $\Delta\nu(\text{OH}) = -140 \text{ cm}^{-1}$	
	Co ³⁺ йони	Co ³⁺ -CO, 2208 cm ⁻¹	Co ³⁺ -NO, 1932 cm ⁻¹
	Co ²⁺ йони	Co ²⁺ -CO, 2188 cm ⁻¹	Co ²⁺ (NO) ₂ , $\nu_s = 1898, \nu_{\text{as}} = 1814 \text{ cm}^{-1}$
CoSiBEA	Si-OH, изол. 3743 cm ⁻¹	OH-CO, 2157 cm ⁻¹ , $\Delta\nu(\text{OH}) = -90 \text{ cm}^{-1}$	
	Si-OH, терм. 3708 cm ⁻¹	OH-CO, 2161 cm ⁻¹ , $\Delta\nu(\text{OH}) = -115 \text{ cm}^{-1}$	
	Co ²⁺ йони, 2 вида	Co ²⁺ -CO, 2185 cm ⁻¹ 2178 cm ⁻¹	Co ²⁺ (NO) ₂ , $\nu_s = 1888, \nu_{\text{as}} = 1808 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_s = 1878, \nu_{\text{as}} = 1799 \text{ cm}^{-1}$

Нискотемпературната адсорбция на СО върху CoAlBEA ([фиг. 15](#)) води до формиране на (i) комплекси на СО с OH групите на носителя (Al-OH, Al-OH-Si, Si-OH), (ii) комплекси от типа Co³⁺-CO и (iii) малки

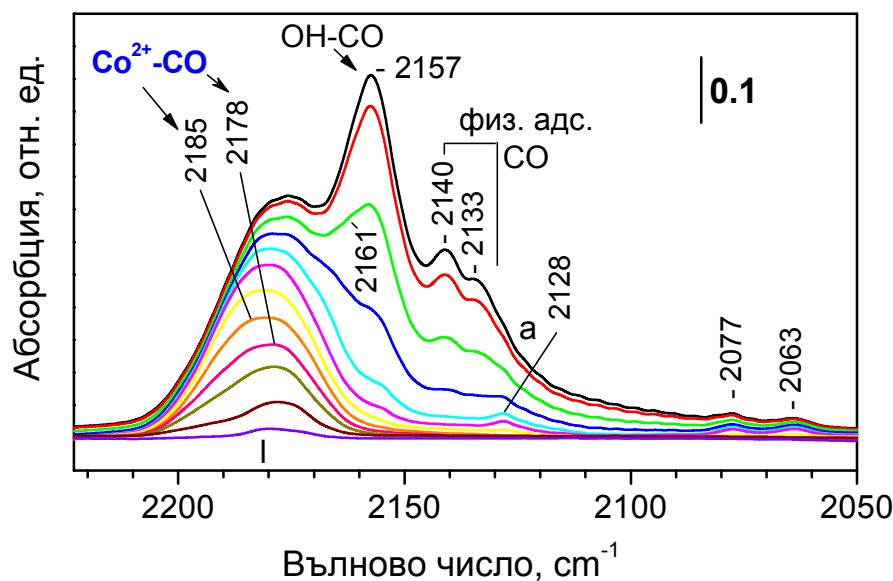


Фиг. 15. ИЧ спектри на CO, адсорбиран при 100 K върху 0.4 % CoAlBEA. Адсорбция на 133 Pa CO (a), последвана от евакуация при 100 K (b–d) и при нарастваща температура (e–i).

количества от типа $\text{Co}^{2+}\text{-CO}$. Взаимодействието на CO с OH групите води до отместване на $\nu(\text{OH})$ към по-ниски честоти, като $\Delta\nu(\text{OH})$ зависи от киселинността им.

Върху CoSiBEA (фиг. 16) се образува H-свързан CO със силанолните групи. Освен това се регистрират два вида $\text{Co}^{2+}\text{-CO}$ комплекси с ивици при 2185 и 2178 cm^{-1} , което свидетелства за хетерогенност на Co^{2+} йоните и е в съответствие с резултатите от РФЕС. Не се наблюдават ивици на карбонилни комплекси с Co^{3+} катиони. Спектърът на CO, адсорбиран върху CoSiBEA с по-високо съдържание на Co е подобен, но се характеризира с по-слабо изразена хетерогенност на Co^{2+} центровете (доминираща ивица при 2178 cm^{-1}). Бяха проведени експерименти с цел изследване на редуцируемостта на кобалтовите йони.

Бе установено, че редукцията на образци CoSiBEA с CO при 573 K води до формирането на Co^+ йони, които могат да формират трикарбонили



Фиг. 16. ИЧ спектри на CO, адсорбиран при 100 K върху 0.7 % CoSiBEA. Адсорбция на 266 Pa CO (a), последвана от евакуация при 100 K (b–h) и при нарастваща температура (i–l).

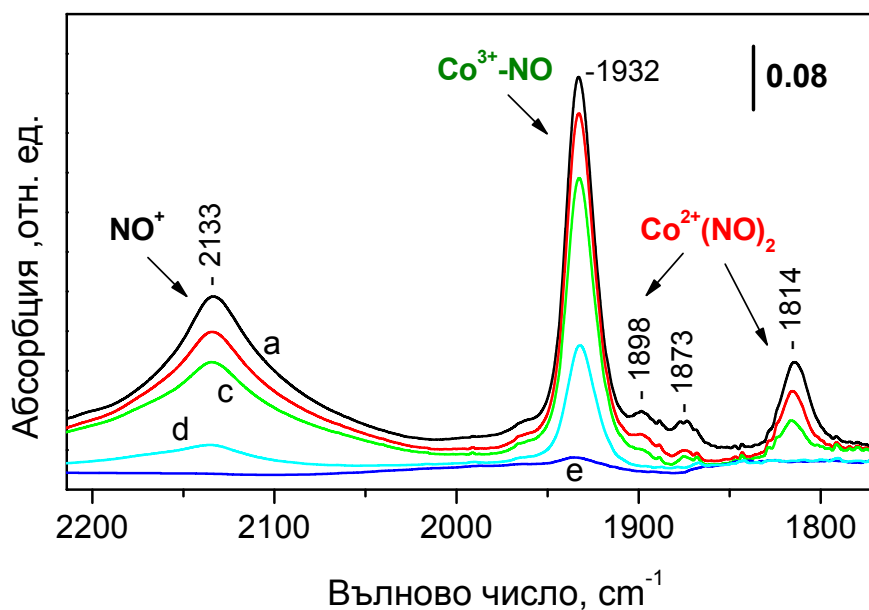
(ивици при 2128, 2077 и 2063 cm^{-1}) при ниски температури.

Трябва да се отбележи, че при зеолита CoAlBEA не бяха регистрирани редуцирани кобалтови центрове.

3.3. Инфрачервена спектроскопия на адсорбиран NO

Изучаването на адсорбцията на NO върху Co-съдържащите зеолити бе проведено с помощта на ИЧ спектроскопия.

Адсорбцията на NO при стайна температура върху CoAlBEA предизвиква появата на (i) NO^+ (2133 cm^{-1}), формиран с участието на Al–OH–Si групи), (ii) $\text{Co}^{3+}\text{-NO}$ (1932 cm^{-1}), (iii) $\text{Co}^{2+}(\text{NO})_2$ (ν_s при 1898 cm^{-1} и ν_{as} при 1814 cm^{-1}) и (iv) адсорбиран N_2O_3 (1873 и 1590 cm^{-1}) (фиг. 17). Динитрозилите $\text{Co}^{2+}(\text{NO})_2$ са типични за кобалт-съдържащи системи, докато $\text{Co}^{3+}\text{-NO}$ обикновено са в ниски концентрации. В случая обаче

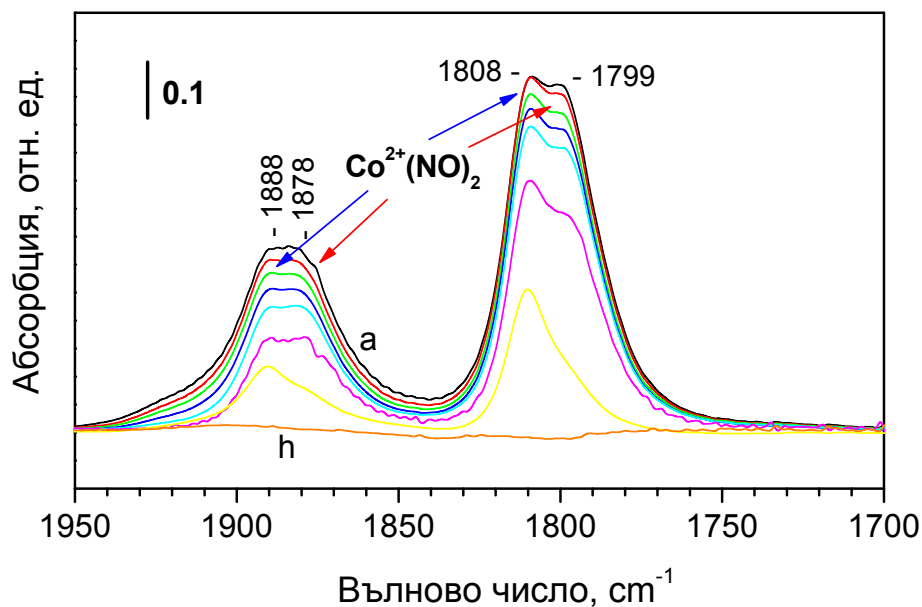


Фиг. 17. ИЧ спектри на NO, адсорбиран при 298 К върху 0.4 % CoAlBEA. Адсорбция на 400 Pa NO (a), последвана от евакуация при 298 (b,c) 373 (d) и 423 К (e).

ивицата на $\text{Co}^{3+}\text{-NO}$ е сравнително високоинтензивна, докато ивиците на $\text{Co}^{2+}(\text{NO})_2$ са нискоинтензивни.

Евакуацията при 373 К води до изчезване на динитрозилите $\text{Co}^{2+}(\text{NO})_2$, докато ивицата на NO^+ продължава да се регистрира, но с много слаба интензивност. След евакуация при 373 К ивицата на $\text{Co}^{3+}\text{-NO}$ е с 1/3 от първоначалния си интензитет и изчезва след евакуация при 423 К.

След адсорбцията на NO върху CoSiBEA (фиг. 18) в областта на нитрозилите бяха регистрирани два вида $\text{Co}^{2+}(\text{NO})_2$ комплекси (ν_s при $1888\text{ cm}^{-1} + \nu_{as}$ при 1808 cm^{-1} и ν_s при $1878\text{ cm}^{-1} + \nu_{as}$ при 1799 cm^{-1} , респективно) в съизмерими количества. Освен това бяха регистрирани нискоинтензивни нитратни ивици при 1615 , 1601 и 1573 cm^{-1} . Евакуацията при температури от стайна до 423 К показва, че динитрозилите, характеризиращи се с ивици при 1888 и 1808 cm^{-1} , са по-стабилни от тези



Фиг. 18. ИЧ спектри на NO, адсорбиран при 298 К върху 0.7 % CoSiBEA. Адсорбция на 400 Pa NO (a), последвана от евакуация при 298 (b–e), 373 (f), 423 (g) и 473 К (h).

с ивици при 1878 и 1799 cm^{-1} . Всички ивици изчезват от спектъра след евакуация при 473 К.

Трябва да се отбележи, че NO^+ не се формира върху CoSiBEA, което е в съгласие с липсата на киселинни зеолитни хидроксиди. В съответствие с резултатите от адсорбцията на CO, не бяха детектирани Co^{3+} катиони в CoSiBEA.

Спектрите на NO, адсорбиран върху образец CoSiBEA с по-високо съдържание на Co (4 %), са подобни на описаните по-горе. В случая обаче при високи покрития с NO доминират един вид $\text{Co}^{2+}(\text{NO})_2$ комплекси (ивици при 1881 и 1797 cm^{-1}). Другият вид динитрозилни съединения (1895 и 1811 cm^{-1}) се наблюдава ясно при по-ниски покрития. При ниски покрития може също да бъде различена ивица при около 1803 cm^{-1} , което подсказва за съществуване на трети вид комплекси $\text{Co}^{2+}(\text{NO})_2$.

Трябва да се отбележи, че независимо от голямата разлика в съдържанието на кобалт в двата зеолита CoSiBEA, разликата в интензивността на нитрозилните ивици е сравнително малка. Тези резултати показват, че малка част от Co^{nt} катионите в 4 % CoSiBEA са способни да образуват нитрозили. Това, от своя страна, е указание за ниска дисперсност на кобалта в този случай и е в съответствие с резултатите от РФЕС.

3.4. Обобщаващи бележки

Бе установено, че методът на получаване на Со-съдържащи BEA зеолити има значителен ефект върху състоянието на кобалта и съответно върху адсорбционните свойства на тези материали.

Въвеждането на Со в деалуминирания зеолит SiBEA води до нарастване на параметрите на решетката на зеолита и консумация на силанолни групи във вакантните Т-места (т. нар. “хидроксилни гнезда“. Напротив, не бяха наблюдавани промени в структурата на зеолита след въвеждането на кобалт в AlBEA посредством йонен обмен. Много по-високата температура на редукция на CoSiBEA (1130 K) в сравнение с тази на CoAlBEA (630 и 780 K) е индикация за силно взаимодействие на Со със SiBEA. Резултатите показват, че кобалтовите йони в CoSiBEA са вградени в решетката SiBEA.

Йонообмененият образец CoAlBEA се характеризира главно с Co^{3+} , стабилизирани в обменните (извънрешетъчни) позиции на зеолита и много малки количества Co^{2+} . Напротив, CoSiBEA не съдържа Co^{3+} , а само два вида Co^{2+} , вградени в зеолитната решетка. По аналогия с алуминия може да се очаква, че инкорпорирането на Со в решетката на деалуминирания BEA зеолит ще води до получаването на Co^{3+} в тетраедрична

координация. Резултатите обаче показват, че най-вероятно два Co^{2+} йона заемат свободната тетраедрична позиция в решетката на SiBEA, а не един, както е показано на [фиг. 10](#). За разлика от CoAlBEA, CoSiBEA не съдържа киселинни центрове по Брьонстед. В резултат на това NO се адсорбира върху CoAlBEA главно под формата на мононитрозили на Co^{3+} и NO^+ , докато върху CoSiBEA – под формата на динитрозили на Co^{2+} . Динитрозилните комплекси, формирани в CoSiBEA са по-стабилни от нитрозилите в CoAlBEA. Тези резултати показват, че в сравнение с конвенционалния йонен обмен двустепенният метод води до (i) повишен адсорбционен капацитет (две молекули NO се свързват с един Co^{2+} център) и (ii) повишена стабилност на адсорбционните комплекси. Следователно двустепенният метод е и по-подходящ за получаване на Co-съдържащ BEA зеолит с оглед на неговото приложение като адсорбент на NO. Въвеждането на повече кобалт след деалуминирането на зеолита практически не води до повишаване на концентрацията на адсорбционните центрове, поради формиране на CoO върху външната повърхност на зеолита.

4. Изводи

1. Катализаторът $\text{Ag/Ba/Al}_2\text{O}_3$ е по-слабо активен от класическия акумулиращ катализатор за редукция на азотни оксиди $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$, но притежава много по-висока устойчивост по отношение на отравяне със SO_2 , което го прави привлекателен за практическо приложение.
2. Биметалният катализатор $\text{Ag-Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ демонстрира значително по-висока активност от монометалните, но се дезактивира напълно в присъствие на SO_2 .

3. Образецът $\text{Ag/Ba/Al}_2\text{O}_3$ се характеризира със среден размер на кристалите от BaCO_3 и метално сребро съответно 130 и 38 nm. 70 % от Ag е в контакт с Al_2O_3 , а 30%, в контакт с BaCO_3 . След няколко цикъла на адсорбция и редукция нанесените фази повишават дисперсността си почти двукратно, а среброто в контакт с Al_2O_3 дифундира навътре в порестата му текстура.

4. Адсорбцията на NO_x върху $\text{Ag/Ba/Al}_2\text{O}_3$ включва последователни стадии от формиране на нитрити и последващото им окисление до нитрати. В присъствието на пропен повърхностните нитрати се разлагат и се формират карбонати.

5. За разлика от $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$, след обработка на $\text{Ag/Ba/Al}_2\text{O}_3$ със SO_2 се образуват малки количества бариев сулфат, което не води до значително намаляване на адсорбционния капацитет на образца по отношение на азотните оксиди. Това може да бъде обяснено с ниската каталитична активност на среброто в окислението на SO_2 . Сулфатирането на среброто в контакт с Al_2O_3 възпрепятства неговата дифузия в порите на носителя. Това в оди обаче до слабо понижаване на ефективността на катализатора в редукционния стадий.

6. Методът на получаване на Co-съдържащи BEA zeoliti има съществено влияние върху състоянието на Co в тях. Конвенционалният йонен обмен води главно до получаването на Co^{3+} в катионни позиции (образец CoAlBEA), а новият двустепенният метод, до два типа Co^{2+} йони, включени в тетраедрични позиции в zeolitната решетка (образец CoSiBEA). Двустепенният метод включва предварително създаване на свободни тетраедрични места в zeolitната решетка посредством

деалуминиране с HNO_3 и последващо импрегниране с разтвор, съдържащ Co^{2+} йони.

7. Динитрозилните комплекси на Co^{2+} в CoSiBEA се характеризират с по-висока стабилност от мононитрозилите на Co^{3+} в CoAlBEA .

8. Адсорбционните Co^{2+} центрове в CoSiBEA свързват по две NO молекули, докато Co^{3+} центровете в CoAlBEA , по една NO молекула. Ето защо, адсорбционният капацитет CoSiBEA е по-висок от този на CoAlBEA . Повишаването на съдържанието на Co в CoSiBEA практически не води до допълнително повишаване на концентрацията на адсорбционните Co^{2+} центрове, поради формиране на CoO на външната повърхност.

9. CoSiBEA изглежда перспективен с оглед на неговото приложение като адсорбент за фино очистване от NO . Двустепенният метод е по-подходящ от конвенционалния йонен обмен за синтез на Co -съдържащи BEA зеолити, използвани за тези цели.

5. Списък на публикациите, включени в дисертацията

1. A. MIHAYLOVA, K. HADJIIVANOV, S. DZWIGAJ, M. CHE,
”Remarkable effect of the preparation technique on the state of cobalt ions in BEA zeolites evidenced by FTIR spectroscopy of adsorbed CO and NO, TPR and XRD”
Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 19530-19536
2. A. MIHAYLOVA, P. STEFANOV, K. HADJIIVANOV, S. DZWIGAJ, M. CHE,
”Cobalt ions in Siliceous BEA zeolites: Study by XPS and FTIR spectroscopy of adsorbed CO and NO”
Advanced Micro- and Mesoporous Materials (K. Hadjiivanov, V. Valtchev, S. Mintova and G. Vayssilov, Eds.) Sofia, Heron Press, (2008) 313-321.
3. A. MIHAYLOVA, A. NAYDENOV, D. KOVACHEVA, E. IVANOVA,
D. STOYANOVA, P. STEFANOV
”Silver-based storage catalyst for neutralization of nitrogen oxides”
Catalysis Communications 10 (2009) 1288-1291

6. Списък на участия в конференции

1. A. MIHAYLOVA, A. TSANEV, P. STEFANOV, D. STOYCHEV, TS. MARINOVA
”Characterization and reactivity of Pt/Al₂O₃/SS thin films”
3rd School on catalysis, EFCATS, 21-26 . September, 2004, Ustron, Poland
2. A. MIHAYLOVA, P. STEFANOV, D. STOYCHEV, B. GRBIC, N. RADIC, TS. MARINOVA
”Oxidation of n-hexane over supported Pt and Cu-Co oxide catalysts on a thin-film zirconia/stainless steel carrier”
Europacat VII, 28 August - 1 September 2005, Sofia, Bulgaria
3. A. MIHAYLOVA, K. HADJIIVANOV, S. DZWIGAJ, M. CHE
”Coordination and oxidation state of cobalt ions in Co-containing BEA zeolites: XRD, FTIR and TPR investigation”
4th EFCATS School on Catalysis, Catalyst design – from molecular to industrial level, 20-24 September, 2006, Tsars Village (St. Petersburg), Russia
4. A. MIHAYLOVA, A. NAYDENOV AND P. STEFANOV
”The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the NOx

storage functions of Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃ Catalysts“
Size-Dependent Effects in Materials for Environmental Protection and Energy Application, May 25 - 27, 2006, Varna, Bulgaria

5. **A. MIHAYLOVA**, A. NAYDENOV, P. STEFANOV
“The Performance of NO_x Storage-Reduction Catalyst containing Ag”
MetEcoMat , 19-21 April, 2007, St. Kirik, Plovdiv, Bulgaria
6. **A. MIHAYLOVA**, K. CHAKAROVA, A. NAYDENOV, P. STEFANOV, K. HADJIIVANOV
“Synthesis and Characterization of Ag/BaO/Al₂O₃ Storage Catalysts for Neutralization of NO_x”
Europacat VIII, 26 August - 31 August 2007, Turku, Finland
7. **A. MIHAYLOVA**, K. HADJIIVANOV, P. STEFANOV, S. DZWIGAJ AND M. CHE
“Cobalt Ions in Siliceous BEA Zeolite”
Advanced micro- and Mesoporous Materials, 6 - 9 September 2007, Varna, Bulgaria
8. **A. MIHAYLOVA**
“NO_x Emission Control by a Two Step Storage Procedure”
Closing conference of the MISSION Project- The Centre of Competence on Multifunctional Materials and New Processes with Environmental Impact, 3-5 April 2008, Bankya, Bulgaria

7. Списък на забелязаните цитати върху публикациите, включени в дисертацията

На работа № 1 (14 цитата):

A. Mihaylova, K. Hadjiivanov, S. Dzwigaj, M. Che,
“Remarkable effect of the preparation technique on the state of cobalt ions in BEA zeolites evidenced by FTIR spectroscopy of adsorbed CO and NO, TPR and XRD”

Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 19530-19536

1. Á. Szegedi, M. Popova, V. Mavrodinova, C. Minchev, *Appl. Catal.*, **A338** (2008) 44.
2. K. Góra-Marek and J. Datka, *Catal. Today*, **137** (2008) 466.
3. M.C. Campa, V. Indovina and D. Pietrogiacomì, *Appl. Catal.*, **B91** (2009) 347.
4. B.-L. Jing, W. Li, Y. Shi and H.-L. Fang, *Int. J. Environ. Pollut.*, **36** (2009) 224.
5. K. Góra-Marek, *Top. Catal.*, **52** (2009) 1023.

6. M. Vishnuvarthan, V. Murugesan, E. Gianotti, L. Bertinetti, S. Coluccia and G. Berlier, *Microporous Mesoporous Mater.*, **123** (2009) 91.
7. D. Pietrogiamomi, M.C. Campa and V. Indovina, *Catal. Today*, **155** (2010) 192.
8. K. Anbalagan and I.S. Lydia, *J. Phys. Org. Chem.*, **24** (2011) 45.
9. J. D de ek, L. apek, P. Sazama, Z. Sobalík and B. Wichterlová, *Appl. Catal.*, **A391** (2011) 244.
10. I.P. Alcazar, *Ph. D. Thesis*, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain, 2012
11. R. Bulánek and E. Koudelková, *Microporous Mesoporous Mater.*, **151** (2012) 149.
12. V. Zdravkova and M. Mihaylov, *Topics Chem. Mater. Sci.*, Heron Press, Sofia, **5** (2012) 227.
13. X. Zhang, Q. Shen, C. He, C. Ma, J. Cheng, Z. Liu and Z. Hao, *Catal. Sci. Technol.*, **2** (2012) 1249.
14. Y. Yao, F. Cao, J. Gu, Y. Wu, Y. Zhou and J. Wang, *J. Porous Mater.*, **20** (2013) 891.

На работа № 3 (3 цитата):

A. Mihaylova, A. Naydenov, D. Kovacheva, E. Ivanova, D. Stoyanova, P. Stefanov

”Silver-based storage catalyst for neutralization of nitrogen oxides”

Catalysis Communications 10 (2009) 1288-1291

15. Nikolov, P., Genov, K., Boevski, I. *Tekstil i Obleklo* **57** (2009), 4
16. Boevski, I., Genov, K., Boevska, N, Milenova, K, Batakliiev, T, Georgiev, V, Nikolov, P, Sarker, D.K. *Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences* **64** (2011) 33
17. Wang, T.-Y., Lu, Z., Yang, S.-H., Sun, K. *Chemical Research in Chinese Universities* **27** (2011), 734-738