

## РЕЦЕНЗИЯ

от доц. дхн Таня Стоянова Христова, ИОХЦФ, БАН

на дисертация за присъждане на образователната и научна степен „доктор”

**на тема:** „Нискотемпературна хетерогенно- каталитично окисление на СО и органични съединения”

**докторант:** Петя Миткова Конова, ИОНХ, БАН

**научни ръководители:** проф. дхн Димитър Механджиев и доц. д-р Антон Найденов

Елиминирането на СО и летливи органични вещества в токсични газови емисии, отделящи се от превозните средства и индустриалните инсталации, е един от най-важните проблеми, свързани с опазването на околната среда. Въпреки, че пълното им окисление до безвредни продукти (СО<sub>2</sub> и вода) в присъствието на катализатори е вече добре утвърден подход, все още в икономически план остават редица нерешени проблеми. Основен подход за тяхното решаване е разработването на нови активни и селективни катализатори. Алтернативна възможност предоставя и използването на нетрадиционни, високоефективни окислители. В този смисъл, поставената цел на дисертационния труд, свързана с получаването и характеризирането на нови нискотемпературни катализатори за окисление на СО и летливи органични вещества с кислород или озон определя нейната актуалност и значимост. За решаването на тази задача докторантът насочва вниманието си към разработване на три типа каталитични системи:

1. Финодисперсни никелово и кобалтово оксидни материали, нанесени върху конвенционален носител, алуминиев оксид. Използваният метод за синтез на тези материали, т.н. “окислително утаяване”, позволява получаването на катализатори с висока концентрация на активен кислород.

2. Нанодисперсно сребро, нанесено върху микро- и мезопорести алумосиликати. Като носители са използвани зеолити от типа ZSM-5, Beta, мезопорестия материал MCM-41, както и конвенционален силикатен носител, SiO<sub>2</sub>. За оптимизиране свойствата на тези катализатори докторантът е вариал силикатния модул на носителя, съдържанието на активен компонент (Ag) в катализатора, метода на нанасяне на активния компонент (директен синтез, импрегниране, йонообмен), както и внасянето на добавки на втори метал (Cu, Zr, Ce).

3. Нанодисперсни златни катализатори, нанесени върху титанов или циркониев оксиди.

Получените катализатори са характеризирани с подходящи съвременни физични методи, между които: атомно абсорбционен анализ, атомна емисионна спектроскопия, директен йоден метод, азотна физисорбция, рентгенофазов анализ, рентгенова флуоресцентна спектроскопия, сканираща и трансмисионна електронна спектроскопии, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, магнитни измервания, инфрачервена спектроскопия, включително и с адсорбция на CO или пиридин. За по-детайлно изучаване на участието на кислорода от повърхността на катализатора е използван метод на „деплетивно окисление“.

Каталитичната активност на получените материали е изследвана в редица екологосъобразни процеси като: разлагане на озон, окисление на CO, пълно окисление на различни летливи органични съединения (изо-бутанол, изо-пропанол, толуен, етилбензен, кумен, хексен).

В литературния обзор, който представлява близо 1/3 от дисертационния труд, докторантът задълбочено и ясно очертава състоянието на изследвания проблем. Въз основа на 384 литературни източника е направен анализ на постиженията и нерешените проблеми в областта на получаването и приложението на златните катализатори за

окисление на CO и летливи органични вещества, катализаторите за разлагане на озон, както и възможностите за отстраняване на CO и летливи органични компоненти чрез окисление с озон. Разгледани са съвременните представи относно кинетиката и механизма на процесите. Специално внимание е обърнато на механизма на дезактивиране на катализаторите.

Резултатите от изследванията в настоящия дисертационен труд са групирани в две направления въз основа на използвания окисляващ агент: окисление с молекулен кислород или озон. Всяко от направленията включва изследвания, свързани с характеризирани на катализаторите, оценка на каталитичната им активност и кинетиката на реакцията, представи върху реакционния механизъм. В случая на златните катализатори е отделено съществено място и на най-вероятните механизми за дезактивация на катализаторите, както и на възможностите за реактивирането им. Резултатите и дискусията в дисертацията са изложени логично и последователно на много добър химичен език. Доброто боравене с терминологията, показва, че докторантът е усвоил много добре описаните в дисертацията методи за получаване и характеризирани на катализаторите, както и стремеж за прилагане на опита на останалите изследователи в изясняването на сложни въпроси, между които са природата на активните центрове и механизма на процесите. Поради отпуск по майчинство, резултатите от дисертацията са публикувани в периода 2004-2007 г. Те са обобщени в 6 списания с висок импакт фактор между които са : Applied Catalysis A: General, Catalysis Today, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Catalysis Communication, Chemical Engineering Journal, Catalysis Letters и са докладвани на 16 конференции. Много добро впечатление прави и фактът, че докторантът и след този период продължава да работи активно в тази област, което се доказва и от следващата публикационна дейност. Включените в дисертацията резултати предизвикват широк

изследователски интерес, което несъмнено се доказва с високата цитируемост на публикациите. Всички, включени в дисертацията публикации са цитирани над 160 пъти, като с особено висока цитируемост (78 цитата) е публикацията „Activity and deactivation of Au/TiO<sub>2</sub> catalyst in CO oxidation”, публикувана в Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.

**Основните приноси** на дисертационния труд могат да се формулират както следва:

- За първи път са получени данни за каталитичните свойства на сребро съдържащи зеолити и мезопорести алумосиликати по отношение разлагането на озон. Разкрити са пътища за подобряване на каталитичната активност на тези системи чрез увеличение на количеството на нанесената активна фаза, редуциране на киселинността на използваните порести носители, добавка на церий или вариране на препаративния метод.
- Получени са никел и кобалт оксидни катализатори с много висока активност и стабилност по отношение на разлагането на озон и окисление на CO и леки органични съединения. Доказано е, че високата активност на тези системи се дължи на правилно подбрания метод на синтез, който осигурява повишено съдържание на активен кислород в тях, както и изграждане на каталитично – активни комплекси, включващи метала в най-висока степен на окисление.
- В изследваните златни катализатори е доказано едновременното присъствие на метални и окислени златни частици. Предложен е механизъм на окисление на CO, който включва изграждането на междинен комплекс с участието на адсорбираните върху златните частици повърхностни карбонилни групи и решетъчен кислород от граничната повърхност.

- Доказано е, че образуването на повърхностен карбонатен слой, както и агломерацията на златните частици в хода на каталитичния процес са вероятни причини за дезактивацията на злато съдържащите титаново- или циркониево оксидни катализатори. Чрез оригинален подход на изследване на каталитичната активност по отношение на СО в инертна среда е доказано протичането на необратими структурни промени в катализатора.

По дисертационния труд имам следните **забележки**:

- В „Експерименталната част” процедурите по получаване на катализаторите чрез директен синтез, импрегниране и йонообмен се нуждаят от по-подробно описание. Не достатъчно подробно е описанието на метода за определяне на активен кислород. Не са описани летливите органични съединения, които са изследвани като моделни в реакцията на пълно окисление. В някои от случаите липсват данни за текстурните характеристики на изходните порести носители, както и на използвания за сравнение SiO<sub>2</sub>, което би дало допълнителна представа за промените, които настъпват с носителя в хода на модифицирането му.
- Въпреки, показаните диаграми за активност и стойности на скоростните константи за сребро-модифицираните порести носители е желателна по-подробна дискусия за ефекта на втория метал върху тяхната активност. Това би дало възможност и да се прецизира направения извод за благоприятния ефект „...на някои метали” върху активността (Извод No 4).
- Срещат се и някои неточности в изразяването, например:

Стр. 16- „, субституирани зеолити с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

Стр.18- „електрически” вместо „електронни” свойства;

Стр. 27- „катализаторите притежават много ниска активизираща енергия”;

Стр.33- „смесена окислителна степен на златото Au<sup>3+</sup>“;

Стр.70- „протича известна редукция“, вместо „частична редукция“ и др.

Направените забележки не засягат същността на работата и не намаляват нейната значимост.

Авторефератът пълно и точно отразява съдържанието на дисертационния труд.

В заключение, искам още веднъж да подчертая, че представения ми за рецензия труд включва изследвания по актуални и важни проблеми, за решаването на които докторантът е усвоил редица съвременни методи за синтез на катализатори и тяхното характеризирание. Задълбоченият анализ на резултатите от различните методи и доброто познаване на състоянието на проблема в световен мащаб позволява на докторанта да навлезе в една сложна област, каквато е изследването на механизма на каталитичните процеси, което прави дисертационния труд съществена стъпка в повишаване на образователната степен на докторанта. Добрият стил на написване на дисертационния труд доказва активното участие на докторанта както в провеждането на експериментите, така и в дискусията на поставените проблеми.

Въз основа на това, убедено давам положителната си оценка за присъждане на Петя Конова на образователната и научна степен „доктор“.

София, 3.07. 2011 г.

Рецензент:

доц. дхн Таня Христова