

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен “доктор”,
професионално направление 4.2 „Химически науки“ (Химична кинетика и катализ)

Тема на дисертационния труд: “ДВУСТЕПЕННО ОБЕЗВРЕЖДАНЕ НА АЗОТНИ
ОКСИДИ ПОСРЕДСТВОМ АКУМУЛИРАЩО – РЕДУКЦИОНЕН КАТАЛИЗ
И АДСОРБЦИЯ НА ОСТАТЪЧНИЯ NO”

Научна организация: Институт по обща и неорганична химия (ИОНХ), БАН

Автор на дисертационния труд: АНГЕЛИНА ВЕСЕЛИНОВА МИХАЙЛОВА,
редовен докторант по проект MISSION, ИОНХ – БАН

Научни ръководители: проф. д-р Пламен Стефанов, проф. д-р Антон Найденов

Научен консултант: доц. д-р Михаил Михайлов

Рецензент: доц. д-р Димитър Ал. Панайотов, член на Научно жури, назначено със
Заповед # РД-09-142/20.12.2013 на Директора на ИОНХ-БАН

Дисертационният труд на Ангелина Веселинова Михайлова е представен на 110 страници, формат А4, съдържа 46 фигури и 9 таблици; цитирани са 205 литературни източника. Дисертационният труд е написан съгласно изискванията. Съдържанието на дисертацията е разпределено по класическия начин: увод, литературен обзор, експериментална част, обсъждане на резултатите и изводи. Към двете логични части на раздел „Резултати и обсъждане“ са представени обобщаващи бележки, които допринасят за задълбочено преставяне на идеята за двустепенно обезвреждане на азотни оксиди.

Ограничаване на емисиите от азотни оксиди е един от най-сериозните съвременни екологични проблеми за решаването на които съществен принос имат каталитичните методи на очистване. В последните две десетилетия каталитичните методи се намират в процес на динамично развитие, включително методите за обезвреждане на азотни оксиди. Считаю че темата на този дисертационен труд е правилно избрана предвид нейната актуалност, значимостта на получените фундаменталните резултати и потенциалът за практическата им реализация.

Уводът представя реална картина на източниците и процесите водещи до генериране емисии от азотни оксиди в атмосферата и за последващия екологичен

ефект, както и кратко описание на методите за обезвреждане на NO_x. Тази картина е по-нататък детайлно развита и анализирана в Литературния обзор (25 страници) въз основа на публикувани резултати в научната литература, реферирани са 147 публикации. Дискутирани са свойствата на известни каталитични и адсорбционни системи, както и механизмите на тяхното адсорбционно и/или каталитично действие при неутрализация на NO_x до N₂. Анализирани са и свойствата на химическите елементи и материали, обект на това изследване, като компоненти на нови системи за обезвреждане на NO_x.

Целта на дисертационния труд е ясно формулирана: фундаментално изучаване на природата и механизма на процесите за двустепенно обезвреждане на NO_x върху новосинтезираните катализатори и референтни такива. Обекти на изследванията са катализаторни системи Ag/Va/Al₂O₃, Pt/Va/Al₂O₃, както и биметалните Ag-Pt/Va/Al₂O₃, Pd-Pt/Va/Al₂O₃. Изучени са процесите на първично почистване чрез акумулиращо-редукционен катализ и вторично, фино почистване чрез адсорбция на остатъчния NO_x. Като обекти за вторична адсорбция са изследвани Со-съдържащи зеолити ВЕА. Поставените задачи са правилно дефинирани и дават възможност на дисертанта да постигне целта на дисертацията.

Експерименталната част представя в достатъчни детайли синтеза на новите катализаторни материали, методите и техниките за охарактеризиране на изследваните образци. Приложени са химичен анализ на барий, платина, паладий, сребро и кобалт, определяне на специфичната повърхност на нанесените образци, рентгенова дифракция за фазов анализ, рентгенова фотоелектронна спектроскопия за изучаване разпределението и химичното състояние на различните елементи на повърхността на образците, ИЧ спектроскопия на адсорбираните частици, включително молекули сонди, термопрограмирана редукция, каталитични тестове при окислителни и редукционни режими, отравяне с SO₂ и др. Трябва да се подчертае, че са охарактеризирани не само синтезираните, свежи образци от катализатори, но и отработени образци след каталитичните тестове, включително след отравяне с SO₂.

Разделът „Резултати и обсъждане“ е представен на 36 страници, съдържа 40 фигури и 6 таблици. Използвани са допълнително още 58 литературни източника. В първия раздел, се представят и анализират резултатите за отнасянията на нанесени върху носител гама-алуминиев оксид Ag-съдържащи и биметални Ag-Pt-съдържащи катализаторни системи в процесите за акумулиращо-редукционна неутрализация на NO_x до N₂. Във втория подраздел се анализират резултатите за Со-съдържащи

зеолитни материали приложени като адсорбенти за почистване на газове с ниски концентрации на NOx.

Във всички тези изследвания умело и точно се комбинират методите на рентгенова фотоелектронна спектроскопия, ИЧ спектроскопия и каталитични тестове за да се получи фундаментална информация за природата и механизма на процесите за редуктивна трансформация на NOx до N₂, както и за обратимо задържане на ниски концентрации на NO. Изводите от анализа на получените резултати са кратко и точно формулирани и убеждават, че поставената цел на дисертацията е изпълнена.

Основните приноси на този дисертационен труд могат да бъдат обобщени по следния начин:

(1) Новосинтезираният Ag/Ba/Al₂O₃ катализатор за акумулиращо-редукционен процес на превръщане на NOx до N₂ проявява по-ниска активност спрямо класическия Pt/Ba/Al₂O₃ катализатор, но притежава много по-висока устойчивост по отношение на отравяне със SO₂. Тези резултати демонстрират потенциала на Ag/Ba/Al₂O₃ катализатор за практическо приложение в условия, където присъствието на каталитична отрова SO₂ е неизбежно.

(2) Получена е ценна информация за механизма на акумулиращо-редукционния процес. Стадият на акумулиране на NOx върху Ag/Ba/Al₂O₃ катализатор включва формиране на бариери нитрити и последващото им окисление до нитрати. В редукционния стадий, присъстващият пропен взаимодейства с повърхностните нитрати, което води до тяхното разлагане до азот и формиране на карбонати на бария. Предполага се, че Ag⁺ центровете са активни в редукцията на азотни оксиди.

(3) Образецът Ag/Ba/Al₂O₃ се характеризира със среден размер на кристалитите от BaCO₃ и метално сребро съответно 130 и 38 nm. Установено е че 70 % от Ag се намира в контакт с Al₂O₃, а 30% са в контакт с BaCO₃. Дисперсността на нанесените фази се повиша след няколко цикъла на адсорбция и редукция, като среброто в контакт с Al₂O₃ дифундира в порестата му текстура.

(4) Устойчивостта на катализатора Ag/Ba/Al₂O₃ спрямо SO₂ се обяснява с ниската степен на превръщане на SO₂ до SO₃, вследствие на недостатъчната активност на среброто в тази реакция. Сулфатирането на среброто наниращо се в контакт с Al₂O₃ значително ограничава неговата дифузия в порите на носителя. По-високата активност на платината в окислението на SO₂ до SO₃ води до по-силно дезактивиране на Pt/Ba/Al₂O₃ катализатор. Същото се отнася и за Pd-съдържащите биметални катализатори.

(5) Създаденият двустепенният метод за синтез на CoSiBEA, Co-съдържащи зеолити, води до стабилизиране на два типа Co^{2+} йони, включени в тетраедрични позиции в зеолитната решетка. Всеки от тези два типа Co^{2+} йони адсорбира до две молекули NO и образуваните динитрозилни комплекси притежават по-висока стабилност отколкото мононитрозилните комплекси образувани върху Co^{3+} йони в CoAlBEA образците.

Ще спомена следните забележки, които имам към оформлението на дисертационния труд:

(1) Целта и задачите на дисертацията са преставени след увода, което според мен е нелогично. Отлично разработения литературен обзор ме убеждава, че изводите направени въз основа на него обосновават целта и задачите на дисертацията и там е мястото където те да бъдат формулирани.

(2) Макар от литературния обзор и дискусията на резултатите да се подразбира изборът на зеолити BEA за получаване на адсорбенти за фино почистване на NOx, този аспект не е дискутиран в дисертацията. Защо са избрани зеолити BEA?

(3) На страница 64 е допуснато очевидно объркване в текста на последния параграф, и не става ясно какви карбонили се образуват върху Pt центрове на катализатора Pt/Ba/Al₂O₃. Впрочем, и на други места в текста се срещат граматични грешки и стилистични несъответствия.

Резултатите от този дисертационния труд са публикувани в три научни съобщения в списания с импакт фактор, за които са забелязани общо 17 цитата, което свидетелства за засилен интерес на научната общност към научните приноси на тези изследвания. Части от дисертационния труд са докладвани на 8 международни и национални научни форуми, което също е една добра индикация за тяхната значимост. По наукометрични показатели, кандидатът отговаря на изискванията за присъждане на образователната и научна степен „доктор”. От предоставените ми материали и от лични впечатления мога да направя заключение, че представеният дисертационен труд е лично дело на докторанта. По замисъл, изпълнение и в дискусията на получените резултати дисертационният труд оставя много добро впечатление. От тази гледна точка бих искал да подчертая, че докторанта Ангелина Веселинова Михайлова напълно е покрила образователните изисквания към предявената научна степен.

Авторефератът на дисертацията отразява коректно и достатъчно пълно основните резултати и приноси на дисертационния труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Считам, че по актуалност, обем на изследванията и постигнатите резултати, както и въз основа на публикуваните статии, дисертационният труд напълно отговаря на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ. Всичко това ми дава основание с убеденост да предложа на Научното жури да гласува за присъждане на образователната и научна степен „доктор” на Ангелина Веселинова Михайлова.

Рецензент:

доц. д-р Димитър Ал. Панайотов

София, 12 февруари 2014 г.