

ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ
БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

С Т А Н О В И Щ Е

ОТ ПРОФЕСОР ДН СЛАВЧО КИРИЛОВ РАКОВСКИ,

утвърден за член на НЖ със заповед на Директора на
ИОНХ БАН №РД-09.38 от 31.03.2015

ОТНОСНО: дисертация за присъждане на образователна и научна степен “доктор” на тема: „Нанесени наноразмерни металоксидни катализатори (Cu, Co), промотирани с редкоземни елементи, за редуция на NO_x с CO, окисление на CO, окисление на CH₄ и разлагане на NO“ на докторант Божидар Кирилов Иванов от ИОНХ по научна специалност: 01.05.16 „Химична кинетика и катализ“ Научен ръководител: доц. д-р Марияна Христова

Дисертацията е обсъдена и насочена за защита от разширен състав на Колоквиума на ИОНХ-БАН и се състои от увод, литературен обзор, експериментална част, изводи и литература, в обем на 144 страници, 44 фигури и 22 таблици, Приложение 1 –Използвани методи за охарактеризиране на катализаторите, списък на публикувани научни трудове – 3 бр., забелязани цитати - 11 бр., участия в научни мероприятия – 6 бр. и използвана литература - 233 източника.

АКТУАЛНОСТ

В очистването на моторни газове от вредни компоненти, като NO_x, CO и HC са намерили най-широко приложение катализаторни системи на базата на нанесени благородни метали като Pt, Pd и Rh. Недостатък на тези катализатори е тяхната висока цена. В този смисъл търсенето на нови активни катализатори е важна и непреходна задача на изследователите и подобни каталитични системи за очистване на отпадни моторни и промишлени газове са предмет на интензивни фундаментални, приложни и инженерни изследвания.

Настоящият дисертационен труд е посветен на изследване каталитичното поведение на медно-оксидни и медно-кобалтово оксидни катализатори, модифицирани с оксиди на редкоземни елементи (РЗЕ), в реакции на обезвреждане на NO_x, CO и CH₄.

ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

В литературния обзор детайлно са разгледани изследванията, отнасящи се до каталитична редуция на NO_x с амоняк, CO и/или H₂ и HC, акумулиращо редуцирания катализ, катализатори за окисление на CO и метан. Направен е задълбочен обзор на разпространението, свойствата и приложението на РЗЕ техните оксиди като катализатори и модификатори.

Изяснено е, че оксиди на преходни метали са най-често използваните катализатори за разлагане на NO_x, редуция на NO_x, окисление на CO и CH₄ и в обзора им е отделено подобаващо място. Потвърждава се широкото използване на алуминиевия оксид като най-често използваните носители, за катализатори притежаващи висока каталитична активност, термична стабилност и устойчивост към каталитични отрови.

Предмет на специални изследвания са медно-оксидните и медно-кобалто оксидните шпинелни катализатори, нанесени върху алуминиев оксид и други носители, които проявяват висока активност за разлагане на NO_x , CO и HC в различни отпадни или отработени газове. Масивни и нанесени катализатори на основата на меден и цериев оксид, проявяват висока активност в реакциите на редукция и окисление в системите NO/CO , O_2/CO и O_2/CH_4 . Отбелязва се, че оксиди на РЗЕ проявяват висока термична стабилност, запазвайки структурата и специфична си повърхност при температури $500 - 800^\circ\text{C}$, което ги прави подходящи за стабилизиране на носителя, например La_2O_3 и ZrO_2 термично стабилизируют носителя и подобряват активността на катализаторите.

Дисертантът показва задълбочено познаване на литературните източници и прави задълбочени тълкувания и анализ на литературните данни, което му дава аргументирано да постави целите на дисертацията.

ЦЕЛИ

Да се синтезират и охарактеризират медно-оксидни и медно-кобалтови шпинелни катализатори, нанесени върху алуминиев оксид, модифицирани с оксиди на редкоземни елементи Y , La , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er и Yb . Получените катализатори да се изследват в реакции с екологично значение, като разлагане на NO , редукция на NO с CO , окисление на CO и CH_4 с молекулярен кислород.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

В експерименталната част са описани синтеза и модифицирането с РЗЕ на новите каталитични системи. За охарактеризирането на катализаторите са усвоени и ефективно се прилагат най-съвременни на анализ като химичен анализ-AAS, измерване на текстурни характеристики по метода на БЕТ, сканираща електронна микроскопия - SEM-EDS, рентгеноструктурен анализ - XRD, електронен парамагнитен резонанс - EPR, рентгенова фотоелектронна спектроскопия - XPS и температурно програмирана редукция -TPR.

Смятам в тази част на дисертацията се проявява като съвременен изследовател с усвоен широк набор от физико-химични, спектрални и структурни методи и изпълнява напълно образователната страна на ОНС „доктор“.

ОПИТНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Установено е, че начинът и редът на пропиване при получаване на нанесени медно-цериеви оксидни катализатори оказва силно влияние върху съдържанието на Cu и Ce въпреки използването на пропивни разтвори с еднакви изходни концентрации. Обяснението на този факт се свързва с образуването на различни повърхностни групи върху носителя при промяна на реда на пропиване. Така например, когато първо се нанася церий и след накаливане се нанася мед - AlCeCu , церият не позволява на CuO да взаимодейства с носителя за да се образува CuAl_2O_4 . При анализа на тези се установява, че те притежават подходяща текстура за адсорбция и катализа с подходяща комбинация на разпределение на порите.

В други случаи при образците- AlCeCu и AlCuCe се наблюдава, че активната фаза се разпределя равномерно независимо дали първо се нанася церий, а след това медта или двата метала се нанасят едновременно. В трите биметални катализатора - AlCuCe , AlCuCe и AlCeCu , медта се отлага като Cu (II), по схемата когато първо се нанася церий и като Cu (I) и Cu в другите случаи. В катализаторите AlCuCe , AlCuCe и AlCeCu , церият се отлага като Ce(IV) със следи от Ce (III), в случая когато първо се нанася церия. При катализаторите AlCeCu , церият не позволява на CuO да взаимодейства с носителя и да се образува CuAl_2O_4 .

При модифицирането на медно-кобалтов шпинел с оксиди на РЗЕ постепенно се запълват порите на изходния образец и в CuCo/Al . Поради тази причина се наблюдава систематично нарастване на средния размер на порите и намаляване на специфичната повърхност. Това особено ярко си личи при увеличаване на поредния номер на РЗЕ.

В катализатора CuCo_2O_4 определеното количество на медта е над стехиометричното,

което показва обогатяване на повърхността с медни йони.

Установено е, че при модификация с РЗЕ, концентрацията им на повърхностната е по-висока от тази в обема на катализатора, което показва сложния характер на този процес.

Добавянето на РЗЕ към медно-кобалтов шпинел нанесен на алуминиев оксид води до миграция на медни йони от обема към повърхността. Модификацията на повърхността на CuCo/Al с РЗЕ води до частична редукция на медните йони на повърхността. Степента на окисление на медта зависи от природата на РЗЕ, използван като модификатор.

В кобалтовите катализатори кобалтът се намира главно като Co(III).

При катализатори модифицирани с Се той се отлага като [Ce(III)/Ce(IV)], докато при всички останали РЗЕ, окислителното състояние е (III).

Наличието на модифициращ РЗ-оксид води до намаляване на количеството на консумирания H_2 в ГПР експериментите, което свидетелства, че модифициращата фаза намалява подвижността на повърхностния кислород. Изключение прави катализатора модифициран с SeO_2 , при който се наблюдава по-висока консумация на H_2 , резултат от повишената подвижност на повърхностния кислород.

Добавянето на церий към мед нанесени катализатори увеличава активността им по отношение на редукцията на NO с CO. В този случай голямо влияние оказва начина на получаване на катализатора като най-активни са катализаторите получени при последователно пропиване първо с церий и след това с мед. Установено е, че въглеродния оксид участва редукцията на NO и повърхността на катализатора.

Скорост лимитиращ стадий при редукцията на NO с CO върху биметалните катализатори е регенерацията на каталитично активните комплекси (S^*) и активността се определя от формирането в каталитично активните комплекси на двойки от метали йони в различно окислително състояние.

Проведено е широкомащабно изследване на каталитични системи, модифицирани със всички РЗЕ както на стадия на тяхното получаване така и в изследване на тяхната каталитична активност в реакциите на обезвреждане на NO_x , CO и CH_4 . Мога да отбележа, че изследователската работа е изпълнена на високо научно ниво и е анализирана с разбиране на същността на наблюдаваните явления,

ПРИНОСИ

В настоящата дисертация е получена нова информация за синтеза, физико-химичните, текстурни характеристики и каталитичното поведение на две серии, нанесени оксидни катализатори тези на базата на медно-цериеви оксиди и медно-кобалтов шпинел модифициран с оксиди на различни редкоземни елементи.

Оптимизиран е редът на пропиване на нанесените биметални катализатори, който оказва влияние върху съдържанието на Cu и Ce. На повърхността на биметалните катализатори протичат два процеса каталитичен – редукция на NO с CO и вторичен – взаимодействие на решетъчен кислород с CO. Вторият води до създаване на повърхностен редуциран активен слой с по-висока активност спрямо редукцията на NO.

Модифицирането с различни редкоземни елементи води до систематично намаляване на специфичната повърхност в реда La - Yb, дължащо се на постепенното намаляване на йонния радиус на Ln^{3+} катионите в същия ред. С намаляване на радиуса, йонната подвижност на Ln^{3+} нараства и благоприятства запълването и/или блокирането на част от порите на носителя Al_2O_3 .

Повърхността на модифицираните с РЗЕ катализатори се обогатява с медни йони, вследствие миграцията им от обема към повърхността. Окислителното състояние на медни йони на повърхностни зависи от природата на модифициращия РЗЕ.

При изследване каталитичната активност в редукцията на NO с CO е намерено, че оксидите на La, Pr, Sm, Gd и Er я повишават незначително, тези на Nd, Eu и Ho я понижават, а тези на Y, Tb, Dy, Er и Yb забележимо я повишават.

При ниски температури, едновременната адсорбция на NO и CO върху катализаторите модифицирани с Tb, Dy, и Yb се наблюдава образуване на адсорбционни комплекси (NO.CO),* и е скорост-определящ стадий на реакцията.

При високи температури при редукцията на NO с CO се наблюдава и редукция на повърхността. Модифицирането на CuCo/Al с оксиди на Ce, Pr, Tb и Dy промотира образуването на редуциран каталитично активен слой, което е симбатно с подвижността на повърхностен кислород на оксиди на РЗЕ.

В реакцията на каталитично разлагане на NO активността на модифицираните с Ce и Nd катализатори прогресивно намалява поради необратимо реокисление на повърхността. Катализаторите модифицирани с La и Gd, показват увеличение на активността с температурата, поради образуване на повърхностни оксонитрати. La₂O₃ и Gd₂O₃. Те са перспективни а акумулиращо-редукционния катализ.

Модифицирането с Ce, Pr, Tb и Ho има промотиращ ефект в окислението на CO при температури до 100°C. При температури над 100°C, активността спрямо окислението на CO нараства значително за катализаторите модифицирани с Ce и Nd. Извличането на решетъчен кислород води до образуването на кислородни ваканции, което спомага за активиране на молекулярния кислород

В реакцията на пълно окисление на метан, катализаторите модифицирани с оксиди на Ce, Pr, Eu, Gd, Tb и Ho показват по-висока активност от CuCo/Al, която нараства в същия порядък за температурния интервал 100 - 300°C. Този ред на активност корелира добре с електроотрицателността на сески оксидите на РЗЕ. При температури над 400°C активността на всички катализатори нараства, което е най-силно изразено за образците съдържащи Ce, Pr и Nd. Термичното активиране на повърхностен решетъчен кислород, както и по-силното свързване на повърхностни хидроксилни групи са вероятните причини за тази по-висока активност.

Постигнатите резултати и направените приноси имат научно-фундаментално значение, в катализа, химията на лантанидите и научно-приложно за оптимизиране на реакциите на обезвреждане на NO_x, CO и CH₄.

ПРЕПОРЪКИ И ЗАБЕЛЕЖКИ:

Като изключва някои правописни грешки, граматични пропуски и непълно описание на легендите към някои фигури към представения материал нямам забележки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смятам, че настоящият дисертационен труд по своя обем и качество напълно отговаря на изисквания на Закона за развитие на академичния състав и Правилника за неговото приложение в Р България и ИОНХ-БАН и докторант Божидар Кирилов Иванов заслужава да му бъде присъдена ОНС „доктор” по научната специалност: 01.05.16 „Химична кинетика и катализ“ и призовавам уважаемите членове на НЖ да присъдят исканата степен на кандидата.

17.04.2015, София

ПОДПИС:

/Проф. дн С. Раковски/