

**ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ
БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ**

РЕЦЕНЗИЯ

ОТ ПРОФЕСОР ДН СЛАВЧО КИРИЛОВ РАКОВСКИ

ОТНОСНО: приносите в 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/53 от 18.06.2013 г.

Антон Илиев Найденов (р. 1963) завършва ВХТИ – София става инженер – химик през 1986, от 1996 е доктор, през 2003 се хабилитира - ст.н.с. II ст., и е доцент от 2006.

В конкурса от общо 50 научни труда участва с 26 научни труда, 3 авторски свидетелства, 17 участия в международни мероприятия, общият импакт фактор на неговите публикации за настоящия конкурс е 69.2, забелязани са 729 цитата на неговите трудове и има H-индекс 15. Успешно са защитили 2-ма негови докторанта и един се обучава.

Тази наукометрия напълно съответства на изискванията на правилника за прилагане на ЗРАС в ИОНХ и ми дава основание да рецензирам конкурсните материали като изразя мнението си за заемане от доц. д-р Антон Илиев Найденов на академичната длъжност „професор”.

АКТУАЛНОСТ

Каталитичните процеси играят първостепенна роля в съвременните процеси за опазване на околната среда и очистване на отпадни газове. В този смисъл изследванията на кинетиката и механизма на каталитични реакции на окисление на въглероден оксид и пълно окисление на органични вещества; хетерогенно-каталитично разлагане на озон; каталитична редукция на азотни оксиди и др. са в центъра на съвременните достижения за решаване на горните въпроси.

Кандидатът отделя голямо внимание на развитие и прилагане на методите за определяне на кинетичните параметри на реакциите, протичащи при стационарни и нестационарни условия; използване на интегрирани реакторни системи, работещи последователно, паралелно и при различни мащаби; на създаването на каталитична инсталация с адиабатичен реактор при условия близки до тези в индустриалната практика; на създаване на софтуер за анализ на данни; за моделиране на каталитични реакции с отчитане на топло- и масообменните процеси; на дизайна на каталитични реактори, включително и с монолитни катализатори.

Рецензията анализира приносите на доц. д-р Найденов по следния начин:

ОКИСЛЕНИЕ НА СО И ОРГАНИЧНИ ВЕЩЕСТВА [4, 5, 22–26]

Изследва се пълното окисление на хексан върху едно- и дву-компонентни катализатори на базата на Mn и Co, нанесени върху SiO₂ като катализаторите са получени чрез последователно утаяване на активните фази и от смесени разтвори на изходните нитрати. Реакцията се провежда в интегрален реактор при различни съотношения на

концентрациите на въглеродорода, кислорода и водните пари като междинните продукти са определяни с ГХ-МД. [23].

Катализаторите по своята ефективност са в следния ред: $\text{CoMn-MS} > \text{Mn} > \text{Co} + \text{Mn} \geq \text{Co}$.

Извършен е кинетичният анализ на основата на: степенен модел; реакционен механизъм: модели на базата на механизма на Лангмюир – Хиншелууд и модели на базата на Марс ван Кревелен и е предложен механизъм на окисление.

Моделите, основаващи се на реакционен механизъм са групирани съобразно 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.

Създадени са условия интегриране на скоростта на реакцията по дължина на реактора и със създаден специализиран софтуер се извършва едновременно решаване на материалния баланс на реактора и вариране и оптимизация на всички реакционни параметри, включени в комплексните модели.

Дробните стойности на порядъка на реакцията по отношение на кислорода сочат, че механизмът на Елей – Ридел не е приложим, докато механизъм на Марс ван Кревелен е в основата на този процес, тъй като отчита участието на решетъчния кислород в окислителния процес. Количеството на такъв кислород е максимално при многокомпонентния манганов катализатор, а най-малко при кобалтовия катализатор. Освен това в монокомпонентния манганов катализатор са наблюдавани структурни промени вследствие на експериментите по метода на „изчерващото“ окисление. Лимитиращ стадий на процеса е окислението на каталитичната повърхност. Върху кобалтовия катализатор, реакцията протича по механизъм на Лангмюир–Хиншелууд. По отношение на инхибиращия ефект на водните пари почувствителни се оказват катализаторите на базата на еднокомпонентен кобалт и биметалните образци, докато при еднокомпонентен манган ефектът на водните пари е относително слаб.

Окислението на въглеродорода (метан, етан, хексан и толуен) е проведено върху перовскитен тип катализатори (YFeO_3 и LaFeO_3), нанесени върху $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [26].

Оценен е ефекта на външната дифузия върху скоростта на процеса като максималният ефект е в границите на 0.5%. Влиянието на вътрешната дифузия е ограничено именно чрез спецификата на нанасяне на активната фаза под формата на слой с малка дебелина. Изградена е система от реактори от поне 10 последователно свързани реактора с идеално смесване, при което се постига режим близък до идеално изместване. Разработен е метод за за дизайн на монолитни каталитични реактори.

Катализаторът - LaFeO_3 притежава по-висока активност от YFeO_3 което се свързва с ролята на А – катиона. Окисление на толуен протича по механизма на Лангмюир – Хиншелууд като бимолекулна реакция с адсорбция върху различен тип активни центрове, включваща дисоциативна адсорбция на кислород. По-високата активност на LaFeO_3 се дължи на стабилизиращата роля на La върху кристална структура на перовскита, което подпомага промяна на окислителното състояние на железните катиони и това позволява на кислорода от кристалната решетка да участват в окислителния процес, докато Y в YFeO_3 не води до процес на стабилизация.

Изследвано е окислението на етилацетат и хексан върху манганови катализатори, съдържащи като втори активен метал Co или Ce, нанесени върху силициев диоксид [22] чрез използване на смесени разтвори на съответните метални соли.

Активността на катализаторите се намира в реда: $\text{Mn-Co} > \text{Mn} > \text{Mn-Ce}$ при окислението на хексана и $\text{Mn-Co} > \text{Mn} \approx \text{Mn-Ce}$ при окислението на етилацетата. Наблюдава се, че активност се повишава с добавянето на кобалт и се понижава с добавяне на церий. При използване на метода на „изчерпващото“ окисление се установява, че количеството кислород отделено при катализатора на базата на чист манган е значително по-голямо, от това когато втория метал е церий. По-високата активност на катализатора - Mn-Co се обяснява със синергичен ефект между оксидите на Mn и Co.

При добавяне на водни пари (1% об.) активността на катализаторите намалява, което

се свързва с конкурентна адсорбция на органичните молекули и водните пари върху един и същи тип активни центрове.

Изучено е влиянието на метода за получаване върху активността и стабилността в реакции на окисление на СО, хексан и метан на катализатори на основата на платина, нанесена върху модифициран с Ti SBA-15 [25]. 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 ефективността на катализаторите се намира в следния ред Pt i Ti10 > Pt Ti10 > Pt i Ti5 > Pt Ti5, като във всички случаи се наблюдават процеси на дезактивиране.

Дезактивирането е резултат от агломериране на Pt частици и окислението на платината върху повърхността на катализаторите. Наблюдавано е повишаване на каталитичната активност при подаване на водни пари в газова фаза, по-ясно изразено при импрегнираните проби. Този факт не е обяснен и изисква по-задълбочено изследване в бъдеще.

Окислението на въглероден оксид [4,5] върху златосъдържащи катализатори, нанесени върху TiO₂ и ZrO₂ протича при температури над -60°C. са проведени експерименти с вариране на началните концентрации на реагентите и са изчислени следните стойности за Порядъците по реагентите върху катализатор Au/TiO₂ са 0.85 за СО и 0.07 за кислорода при концентрации над 10–21 об.%, т.е. скоростта на реакцията почти не зависи от концентрацията на кислорода, докато при концентрации под 2 об. %, порядъкът е 0.2. С ИЧ – спектроскопия се доказва, че дезактивирането на катализаторите не е резултат само мна агломерация но и на образуване на слой от карбонати върху каталитичната повърхност. С ТПД в поток от аргон се наблюдават два десорбционни пика на въглеродния диоксид, като измереното количество отговаря на образуването на монослой от СО върху повърхността. Нискотемпературният пик е приписан на десорбция на СО₂, получен по време реакцията, докато при високи температури протича процес на разлагане на повърхностните карбонати.

При оценката на реакционна способност на повърхностния кислород на Au/TiO₂ по метода на „изчерпващото” окисление се установява, 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. Съгласно получените данни може да се заключи, че нискотемпературното окисление на СО протича на граничния слой между златните частици и оксидния носител.

При изследвани са каталитичните свойства на Bi₂WO₆ в реакциите на окисление на СО и пълно окисление на метан и хексан [24] е установено, че каталитичната активност на самия Bi₂WO₆ и той е модифициран с паладий (0.14 тег.%) и като резултат, температура на окисление на СО се понижава със 150°C, а при окислението на хексана със 130°C. Паладият четирикратно понижава концентрацията на СО. Активната фаза на катализатора вероятно представлява сплав или интерметални фази между Pd и W. По отношение на активността на Pd/Bi₂WO₆ се изказва мнение, че тя е сравнително ниска и е необходимо бъдещо оптимизиране на състава на катализатора.

КАТАЛИТИЧНО РАЗЛАГАНЕ НА ОЗОН [1-3, 6, 10, 11, 15, 16, 21].

Разлагането 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]. Активен и стабилен катализатор е катализаторът на базата на сребро, нанесен върху силициев диоксид. Високата активност се запазва за продължителен период при натоварване, многократно превишаващо прилаганото в практиката. Разработен е модел на каталитичен реактор, при който се отчита влиянието на вътрешно и дифузионните процеси. Намерено е, че разлагането на озон върху Ag/SiO₂

протича като реакция от първи порядък с активизираща енергия от 65 kJ/mol. Използваните експериментални методи за анализ показваха, 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 разлагане на озон, окисление на CO и пълно окисление на органични вещества върху катализатор - кобалтов оксид със свръх стехиометричен кислород, нанесен върху алуминиев оксид [10].

Установена е висока активност на катализатора при разлагане на озон при температури от -45°C , достигайки почти пълно превръщане при стайна температура, без да се наблюдава процес на дезактивиране. Предложен е реакционен механизъм, 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. При пълното окисление на изо-пропанол в присъствие на озон реакционната температура е по-ниска със 185°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. Използването на озон като окислител не само води до повишаване на активността при ниски температури, но влияе и върху селективността на процеса. Горното е потвърдено с окислението на хексан, толуен, изо-бутанол, етилбензен и кумен [14]. Подобни резултати са получени и за катализатор на базата на никелов оксид [11].

Установено е, че каталитичното разлагане на озон върху Au/TiO_2 и Au/ZrO_2 протича при температури $25\text{--}80^\circ\text{C}$ с активизиращи енергии 40 kJ/mol и 75 kJ/mol, съответно [1]. Тези катализатори са перспективни за озono-каталитично окисление на органични замърсители в отпадни газове. Показано е, че при коректен подбор на експерименталните условия в използвания изотермичен реактор могат да се получават кинетични данни, които не са влияят от външната дифузия.

Изследвана е реакцията на хетерогенно-каталитично разлагане на озон върху катализатори, съдържащи манган, кобалт и мед [2, 3]. 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 катализаторната повърхност.

При сребро – съдържащи катализатори на базата на MCM-41 и бета зеолити [6]. Съобразно измерените високи скорости на реакцията, подборът на експерименталните условия е осъществен с оглед максимално ограничаване на влиянието на външно-дифузионната област, поради което става възможно изчисляването на кинетичните параметри за отделните катализатори. Особено висока степен на разлагане е установена за катализатори, съдържащи 2-5 тег.% сребро (Ag-H-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 SiO_2 [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 тег. % 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 е, че едно- и двукомпонентни катализатори на базата на Cu, Ce, и Zr, нанесени върху модифициран сребро-съдържащ зеолит ZSM-5 са перспективни за 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. Ag(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.

КАТАЛИТИЧНА РЕДУКЦИЯ НА АЗОТНИ ОКСИДИ [8, 12, 13, 17-20].

Каталитични изследвания върху редукция на азотни оксиди са проведени върху катализатор Ag/BaCO₃/Al₂O₃ [17]. За целта е създадена система за работа при нестационарни условия с редуване на окислителни и редукционни условия. За сравнителен анализ е използван катализатор Pt/Ba/Al₂O₃. 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. Катализаторите за обезвреждане на газове от двигателите с вътрешно горене трябва да са устойчиви към серен диоксид. Поради тази причина към реакционна смес се подава серен диоксид и се установява, че платиновия катализатор понижението наблюдаваната скоростната константа - 6.7 пъти, а сребърния - 1.6 пъти. Синтезирани са катализатори на базата на Ag-Pt/Ba/Al₂O₃ за да се комбинират предимствата както на сребърните, така и на платиновите катализатори.

Изследвано е каталитичното разлагане на диазотен оксид върху материали, получени при каталитично изгаряне на биомаса в кипящ слой с рецикулация [8]. Активност на катализаторите нараства с увеличаване 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⁺.

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 Ag/Al₂O₃, се постига компенсация на наблюдаваната незадоволителна активност в окислителната реакция на октан и високите концентрации на получения въглероден оксид при работа само на Ag/Al₂O₃ катализатор при ниски температури. Тези недостатъци се отстраняват чрез използването на допълнителен слой от Ag-H-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]. Показано е, след обработката 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.

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 редукция [18, 20]. Като редуктор бе изпилван пропен. Установено е, че $Zr_6Nb_2O_{17}$ притежава активност при сравнително ниски температури, а именно от порядъка на $200^{\circ}C$. Установено е, 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 $250^{\circ}C$. 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 е, че добавянето на ниобий към циркониев диоксид предотвратява окислението на серен диоксид в реакция на селективна редукция на азотни оксиди чрез пропен. При работа в присъствие на 200 ppm серен диоксид не е 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.

При редукция на азотни оксиди с октан върху сребърни катализатори, нанесени върху алуминиев и циркониев оксид [19] е наблюдавано, че оптималната температура и за двата катализатора е $380^{\circ}C$, 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 са изчислени реакционните константи. На базата на тези изчисления бе установено, че при работна температура $380^{\circ}C$ за двата катализатора $k_{Ag/ZrO_2/SS}/k_{Ag/CeO_2/SS} = 1.2$, а при $380^{\circ}C$ 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 метода на термопрограмирана десорбция са изследвани причините за дезактивирането на наноразмерни златни катализатори, нанесени върху мезопорест циркониев диоксид при реакция на конверсия на въглероден оксид с водна пара [7,9]. Получени са 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 диоксид, 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 агломерирание. 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Постигнато е усъвършенстване на експерименталните подходи при изследване на каталитичните реакции с приложение в опазването на околната среда. Създадените оригинални изчислителни програми позволяват 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.

Приносителите на доц. д-р Антон Илиев Найденов, в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор”, по професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химична кинетика и катализ” – 01.05.16, обявен в ДВ бр. 53 от 18.06.2013 г. по своя обем и качество напълно съответстват на изискванията на Правилника на ИОНХ БАН за прилагане на ЗРАС, на ЗРАС и Правилника за неговото приложение и доц. д-р Антон Илиев Найденов напълно заслужава да заеме академичната длъжност „професор“ в ИОНХ БАН. Призовавам уважаемите членове на НЖ да гласуват положително и НС на ИОНХ БАН да го избере за „професор“.

София, 14.10.2013

ПОДПИС:

/Проф. дн С. Раковски/