

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
Институт по обща и неорганична химия

Петя Миткова Конова

*Нискотемпературно хетерогенно-каталитично
окисление на СО и органични съединения*

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за присъждане на
образователна и научна степен “доктор”

Научна специалност: 01.05.02 – Неорганична химия
Научни ръководители: проф. дн Димитър Механджиев
доц. д-р Антон Найденов
Рецензенти: проф. дн Славчо Раковски
доц. дн Таня Цончева

София, 2011

Дисертацията е написана на 139 страници формат А4 и съдържа 42 фигури, 10 таблици и 2 схеми. Цитирани са 384 литературни източника. Дисертацията обхваща 6 научни публикации в реномирани международни списания с висок импакт фактор, като са забелязани 155 цитата върху тях.

Дисертантът е бил редовен докторант в лаборатория “Химични проблеми по опазване на околната среда” - Институт по обща и неорганична химия при Българската академия на науките. Част от изследванията по дисертационния труд са проведени в същия институт, а други – в Лабораторията по Индустриална химия към “Åbo Akademi University” в гр. Турку – Финландия.

Дисертантът е участвал в 16 научни национални и международни конференции, автор е на 14 научни публикации, като са забелязани над 175 цитата върху тях.

Дисертационният труд е обсъден от Колоквиума на Института по обща и неорганична химия – БАН на 30.05.2011 г.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на2011 г. 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

I. Въведение	3
II. Експериментална част	5
II.1 Получаване на катализаторите	5
II.1.1 Катализатори $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	5
II.1.2 Катализатори на основата на зеолити и мезопорьозни материали, модифицирани с йони на Ag, Cu, Ce и Zr	5
II.1.3 Злато-съдържащи катализатори	6
II.2 Методи за охарактеризиране на образците	7
II.3 Изследване на каталитичната активност	7
III. Опитни резултати и дискусия	8
III.1 Нискотемпературно окисление с озон	8
III.1.1 Катализатори $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	8
III.1.2 Катализатори на основата на зеолити и мезопорьозни материали, модифицирани с йони на Ag, Cu, Ce и Zr	18
III.2 Нискотемпературно окисление с молекулен кислород	25
III.2.1 Злато-съдържащи катализатори - Au/TiO_2 и Au/ZrO_2	25
IV. Изводи	37
Списък на публикациите, включени в дисертацията.....	39
Списък на участия в конференции.....	39

I. Въведение

Въглеродният оксид и летливите органични съединения са сред най-широко разпространените замърсители, тъй като се отделят във високи концентрации с отпадните газове от транспорта и от голям брой индустриални източници и представляват значима опасност за живота и здравето на хората и животните. Главният метод за обезвреждане на СО и летливите органични съединения в отпадните газове се свежда до тяхното пълно каталитично окисление. При много ниски температури, пълното окисление до нетоксични продукти като CO_2 и H_2O представлява значим проблем, който може да бъде решен чрез прилагането на два подхода: (i) използване на окислителни, по-силни от кислорода или (ii) намиране на свръхактивни катализатори за реакцията.

При първия подход най-подходящ окислител се оказва озонът, защото е много силен окислител, при нормални условия е в газова фаза, получава се лесно и крайният продукт на разлагането му е молекулен кислород. Затова, озонът се използва широко като окислителен агент в очистването на води и газове от органични замърсители, като може да се прилага както самостоятелно, така и в комбинация с катализатор. Наред с безспорните предимства на озона като окислител, той притежава и редица съществени недостатъци, които ограничават и оскъпяват неговата употреба, а именно: висока токсичност, допълнителен енергоразход за получаване и изискването при синтеза да се използва чист кислород, а не въздух, за да се избегне отравянето на катализаторите от образуващите се азотни оксиди. Най-голям проблем създава високата токсичност, поради която съоръженията за очистване на отпадни газове чрез окисляване с озон трябва задължително да са екипирани на изхода с катализатор за разлагане на този газ, за да не се позволи попадането му в околната среда. Така търсенето на активни при ниска температура катализатори за разлагане на озон също се оказва важна част от решението на проблема за нискотемпературното окисление на СО и органични вещества. Трябва да се отбележи, че голям брой катализатори за разлагане на озон способстват за освобождаване на силно реактивоспособен кислород, което ги прави същевременно и активни катализатори за окисление с озон. Това позволява двустепенният процес на очистване, включващ окисление с озон и последващо разлагане на остатъчния озон, да се сведе до едностепенен, използващ само един вид катализатор.

Вторият подход за постигане на нискотемпературно окисление на СО и летливи органични съединения се основава на търсенето на свръхактивни катализатори за реакцията. Откриването на забележителните каталитични свойства на нанесените наноразмерни златни частици отвори широко поле за изследване на техните възможни приложения в различни химични процеси и доведе до значим прогрес в разбирането на ролята на размера и дисперсията на частиците върху физичните и химичните свойства на дадена фаза. Едни от реакциите, които най-силно се повлияват от този нов вид катализатори са именно окислителните процеси. Въпреки огромните положени усилия в това направление, прави впечатление, че практическото използване на злато-съдържащите катализатори е все още изключително скромно, което само по себе си илюстрира наличието на проблеми, спъващи тяхното приложение.

Настоящата дисертационна работа е посветена на нискотемпературното каталитично окисление на СО и органични вещества, като бяха поставени две основни цели: (i) получаване и охарактеризиране на нови типове катализатори на основата на нанесени върху порьозни материали оксиди на преходни метали и изследване на техните свойства за разлагане на озон и окисление на СО и летливи органични съединения с озон; (ii) изследване свойствата на високоактивни катализатори на основата на нанесено върху оксиди на преходни метали наноразмерно злато от гледна точка на приложението им за нискотемпературно окисление на СО с кислород в отпадни газове.

За изпълнение на поставените цели бяха набелязани и планирани следните задачи:

1. Да се охарактеризират катализаторите $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и да се изследват техните каталитични свойства по отношение на нискотемпературното окисление на СО и летливи органични съединения с озон и кислород, като се установи влиянието на вида на окислителя.

2. Да се изследва активността и устойчивостта на тези катализатори в реакцията на разлагане на озон. Да се предложат реакционни механизми за реакциите на разлагане на озон и окисление с озон върху изследваните катализатори.

3. Да се синтезират и охарактеризират катализатори, съдържащи нанесено метално сребро върху зеолити и мезопорьозни молекулни сита. Да се изследва

тяхната активност и стабилност по отношение разлагането на озон, като се установи влиянието на вида на носителя, метода на синтез, количеството нанесено сребро и наличието на промотиращи добавки.

4. Да се провери до каква степен най-активният в реакцията на разлагане на озон от нанесените сребърни катализатори проявява активност и в реакциите на окисление на CO и летливи органични съединения с озон. Да се предложи механизъм на реакцията на разлагане на озон и да се изчислят кинетичните параметри на процеса.

5. Да се охарактеризират катализаторите Au/TiO₂ и Au/ZrO₂ и изследват техните активности в реакцията на окисление на CO с кислород, да се изчислят кинетичните параметри на процеса и да се установи окислителното състояние на златото върху тези катализатори.

6. Да се изследва стабилността на злато-съдържащите катализатори в реакцията на окисление на CO с кислород и при наличие на дезактивиране да се установят причините за него, както и да се проучат възможностите за регенерирането им.

7. Да се предложи механизъм на реакцията на окисление на CO, както и такъв за процеса на дезактивиране на злато-съдържащите катализатори по време на тяхната работа.

II. Експериментална част

II.1 Получаване на катализаторите

II.1.1 Катализатори NiO_x/Al₂O₃ и CoO_x/Al₂O₃

Катализаторите CoO_x/Al₂O₃ и NiO_x/Al₂O₃ бяха приготвени по метода “oxidation-precipitation”, чрез разтваряне на Co(NO₃)₂.6H₂O и NiSO₄.6H₂O в дейонизирана вода, нагряване до 70°C и добавяне на носителя γ-Al₂O₃. След охлаждане катализаторите бяха потопени във воден разтвор на смес от NaOH (4M) и NaOCl (1M) и след 24 часа - промити и сушени при 110°C за 12 часа.

II.1.2 Катализатори на основата на зеолити и мезопорьозни материали, модифицирани с йони на Ag, Cu, Ce и Zr

За синтезирането на Na-MCM-41 бяха използвани следните прекурсори: SiO₂ (Aldrich), тетраметиламониев силикат (Sachem), натриев силикат (Merck),

цетилтриметиламониев бромид (Aldrich), алуминиев изопропоксид (Aldrich) и дестилирана вода. Полученият гел беше накаляван в автоклав при 100°C, след това - филтриран, промит с дестилирана вода, сушен при 110°C и калциниран при 550°C. Чрез йонообмен на Na-MCM-41 с 1M разтвор на NH₄Cl се синтезира амониевата форма на мезопорьозния материал. Катализаторът H-MCM-41 се получава след промиване, сушене при 110°C и калциниране при 500°C.

Изходният зеолит H-Beta-25 е търговски продукт, произведен от Aldrich. При получаването на метало-модифицираните катализатори е използван и метод, при който по време на импрегнирането е приложен ултразвук. За получаването на Na-Beta-11 бяха използвани: Ludox As 40 (Aldrich), тетраетиламониев хидроксид (Fluka), натриев алуминат и дестилирана вода. Синтеза се осъществява при 150°C, след което продукта се филтрува, промива, суши при 110°C и калцинира при 550°C. Протонната форма се получава чрез йонообмен с 1M разтвор на NH₄Cl с последващо промиване, сушене при 110°C и калциниране при 500°C.

За получаването на Na-ZSM-5 бяха използвани следните прекурсори: SiO₂ (Aldrich), NaOH (Merck), Al(OH)₃ (Aldrich), тетрапропиламониев бромид (Fluka) и дестилирана вода. Полученият гел беше накаляван в автоклав при 150°C, след което бе филтриран, промит с дестилирана вода, сушен при 110°C и калциниран при 550°C. Протонната форма на ZSM-5 беше получена чрез йонообмен на Na-ZSM-5 с разтвори на 1M NH₄Cl или 1M NH₄NO₃ (означено с *n* в Таблицы 3 и 4) при 25°C за 48 часа, след което катализаторите бяха промити, сушени при 383 K и калцинирани при 773 K. Отношението Si/Al в получените образци е 31.

Модификацията на образците със Ag, Cu, Ce и Zr беше проведена по три метода: импрегниране, йонообмен в твърда фаза (SSIE) и йонообмен в течна фаза (LSIS). Бяха получени и образци, при които среброто беше въведено по метода “in situ” по време на синтеза. Въвеждането на втори метал беше осъществено чрез йонообмен с воден разтвор на съответния нитрат, последвано от филтриране, промиване, сушене при 110°C и калциниране при 500°C.

II.1.3 Злато-съдържащи катализатори

Катализаторите Au/TiO₂ и Au/ZrO₂ бяха приготвени чрез метода “deposition-precipitation”, при който воден разтвор на HAuCl₄.3H₂O се утаява с Na₂CO₃ при постоянни температура и рН върху суспендиран във вода чрез ултразвук TiO₂ или

ZrO₂. Получените утайки се филтрат, промиват, сушат под вакуум при 80°C и накаливат във въздух при 400°C.

II.2 Методи за охарактеризиране на образците

За охарактеризиране на образците бяха приложени следните методи: атомно-абсорбционен анализ (AAA), атомна емисионна спектроскопия (ICP), рентгенофазов анализ (XRD), рентгенова флуоресцентна спектрометрия (XRF), сканираща електронна микроскопия (SEM), трансмисионна електронна микроскопия (TEM), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), магнитни измервания, инфрачервена спектроскопия (IR и FTIR) и адсорбционно характеризиране на образците.

II.3 Изследване на каталитичната активност

Каталитичната активност на образците беше изследвана в реакциите на разлагане на озон, окисление на СО и летливи органични съединения с озон и с кислород в изотермичен поточен реактор. Предварителната обработка на катализаторите включваше нагряване при 120°C за 1 ч. в поток от въздух. Скоростта на газовия поток беше 4.4 l/h, катализаторния обем - 0.2 cm³, обемната скорост - 30 000 h⁻¹, а масата на изследваните катализатори варираше от 0.15 до 0.2 g. Входящата концентрация на озона в реакцията на разлагане на озон варираше в границите 10 - 15 g/m³. За окислението на СО и органичните летливи съединения бяха използвани окислители: синтетичен въздух (газова смес: кислород - 20% и азот - 80%) или озон, синтезиран в кислород. Количеството на СО и органичните съединения беше дозирано с помощта на помпа Ismatex MS2/6 (Швейцария). Входящата концентрация на органичните съединения беше 0.1 vol.%, а тази на СО варираше в границите 0.18 - 0.20 vol.%. Входните концентрации на органичните съединения и съответно на СО бяха в стехиометрично отношение с тази на озона, приемайки, че само един кислороден атом от молекулата на озона участва в реакцията на окисление. Озонът беше синтезиран в поток от технически кислород (99.7 %), изсушен със силикагел, чрез озонов генератор с напрежение между електродите 4-6 kV. Концентрацията на озона беше анализирана с озонов анализатор Ozomat GM (Германия) с точност ±0.1 g/m³. Скоростта на окисление беше оценявана чрез измерване на

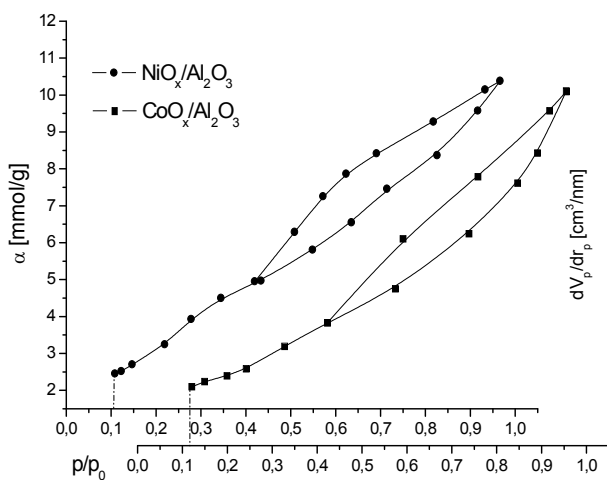
количеството образуван CO_2 по време на реакцията с газов анализатор Mairhak (NDIR). Концентрациите на CO и CO_2 бяха определени с точност до ± 2 ppm, а на кислорода - с точност ± 100 ppm. Температурно-програмираната десорбция беше проведена в температурния интервал 20 - 300°C в поток от аргон с дебит 4.4 l/h, каталитичен обем 0.2 cm³, обемна скорост 30 000 h⁻¹ и скорост на нагряване 5°C/min. Експериментите с т.нар. деплетивно окисление бяха проведени чрез пропускане на поток от CO , с концентрация от 0.4 vol.% в аргон през катализаторния слой при температура от 25°C.

III. Опитни резултати и дискусия

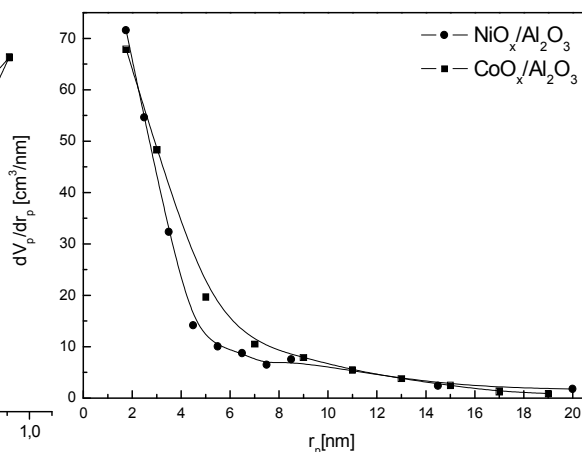
III. 1 Нискотемпературно окисление с озон

III.1.1 Катализатори $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Някои текстурни характеристики на катализаторите $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ са представени на [Фиг. 1](#) и [2](#). Вижда се, че катализаторите са типични мезопорьозните материали, като в образците им преобладават пори с малки радиуси. Резултатите от химичния анализ и текстурните характеристики на получените катализатори са представени в [Таблица 1](#).



[Фиг. 1](#) Адсорбционни изотерми на $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.



[Фиг. 2](#) Разпределения на порите по размери при $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

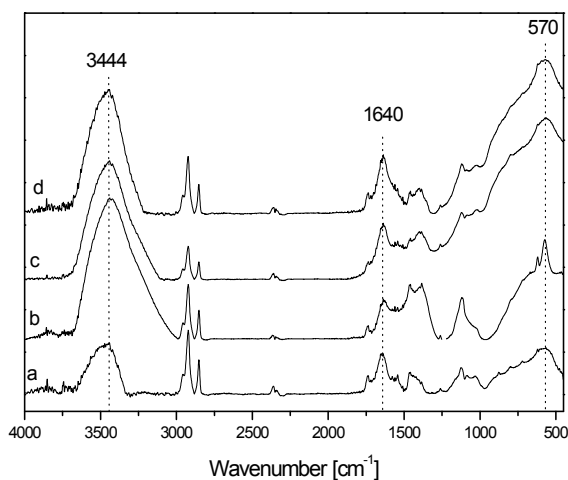
Данните разкриват, че нанасянето на активните фази NiO_x и CoO_x причинява известно намаление на специфичната повърхност на носителя и загуба на част от наличния активен кислород, което е показател, че протича известна редукция на

активната фаза. Проведеният рентгеноструктурен анализ (XRD) на нанесените катализатори показва присъствие единствено на аморфна активна фаза.

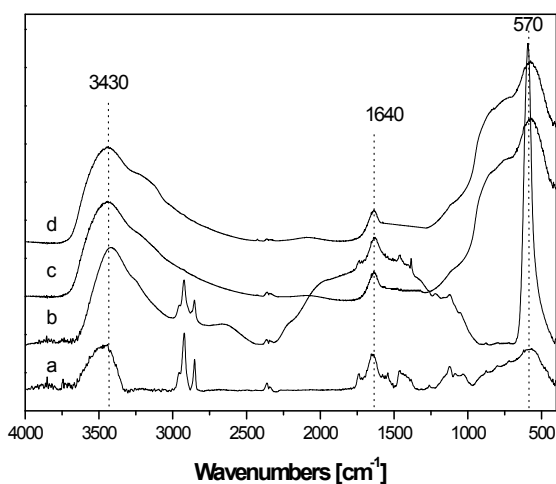
Таблица 1 Резултати от химичния анализ и текстурни характеристики на изследваните катализатори.

Стойности	CoO _x /Al ₂ O ₃	NiO _x /Al ₂ O ₃
Повърхност на носителя [m ² /g]	325	325
Повърхност на катализаторите [m ² /g]	207	318
Общ обем на порите на катализаторите [cm ³ /g]	0.36	0.34
Съдържание на метал в CoO _x и NiO _x фази [% w/w]	5.16	8.84
Брой мет. атоми на единица повърхност [atoms/nm ²]	2.55	3.97
Активен кислород във фази CoO _x и NiO _x - O* [%]	1.78	4.4
Активен кислород в катализаторите - O* [%]	1.51	2.9

На **Фиг. 3** и **4** са представени ИЧ спектрите на носителя γ -Al₂O₃ (a), активните масивни фази от NiO_x и CoO_x (b), както и свежи и отработени образци на NiO_x/Al₂O₃ и CoO_x/Al₂O₃ - (c) и (d), съответно.



Фиг. 3 ИЧ-спектри на носител γ -Al₂O₃ (a), активна фаза NiO_x (b), свеж образец от катализатор NiO_x/Al₂O₃ (c) и отработен образец от катализатор NiO_x/Al₂O₃ в реакцията на разлагане на озон (d).



Фиг. 4 ИЧ-спектри на носител γ -Al₂O₃ (a), активна фаза CoO_x (b), свеж образец от катализатор CoO_x/Al₂O₃ (c) и отработен образец от катализатор CoO_x/Al₂O₃ в реакцията на разлагане на озон (d).

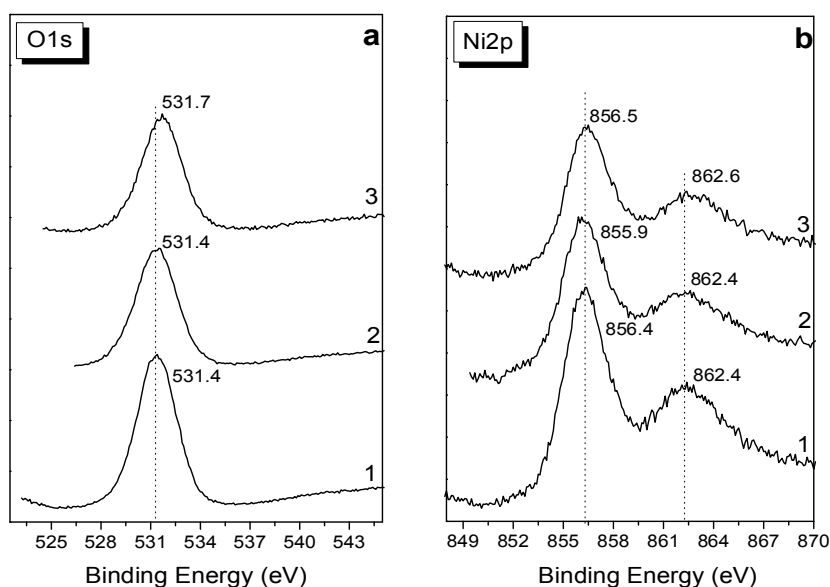
Както се вижда и при двата катализатора се наблюдава интензивна и широка абсорбционна ивица в областта 3600 - 2600 cm⁻¹ с максимуми, центровани при 3444 cm⁻¹ (**Фиг. 3**) и при 3430 cm⁻¹ (**Фиг. 4**), която се дължи на валентните трептения на водородно-свързани хидроксилни групи. Абсорбционната ивица при 1640 cm⁻¹ се дължи на деформационни трептения на адсорбирана вода. Тези

резултати показват, че всички образци и при двата катализатора са хидратирани/хидроксилирани.

Във всички ИЧ спектри и на двата катализатора (Фиг. 3 и Фиг. 4) на образци (b), (c) и (d) се наблюдава и една интензивната ивица при 570 cm^{-1} , която се приписва на валентни трептения на връзки кислород-метал от повърхността на катализаторите и е индикация за присъствието на активен кислород в образците (O^*). Тази ивица не присъства в спектъра на чистия носител (a). Спектралният интервал, в който се появява тази ивица, е доказателство за ковалентния характер на кислородната връзка с металните йони от повърхността, което на свой ред потвърждава предположението за висока активност на синтезираните образци по отношение на реакциите на пълно окисление. При сравнение на ИЧ-спектрите на активната фаза от CoO_x (b) с тези на нанесеният катализатор $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) и (d) се забелязва, че нанасянето на активната фаза води до леко понижение в интегралната интензивност на ивицата при 570 cm^{-1} . Този факт разкрива, че йонният характер на връзката нараства и по този начин повлиява подвижността на повърхностния кислород, който оказва влияние на активността на оксидните системи в окислителните процеси. По-ниската интензивност на разглежданата ивица съответства на по-малко количество активен кислород, което е в съгласие и с резултатите от химичния анализ. Както се вижда от двете фигури спектрите (c) и (d) са идентични при съответните катализатори, което показва, че структурата на катализаторите не се влияе от протичането на каталитичната реакция.

На Фиг. 5a ($\text{O}1s$) и 5b ($\text{Ni}2p$) са представени XPS-спектри на катализатора $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, а на Фиг. 6 – XPS-спектри на катализатора $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. От фигурите се вижда, че получените спектри на отработените образци са подобни на тези на свежите и при двата катализатора (Фиг. 5 и Фиг. 6), което е индикация, че по време на каталитичните реакции не настъпват значителни изменения в електронните плътности на никеловите и кобалтовите атоми, съответно. Установена беше малка разлика в отношението на интензивностите Ni/Al и Co/Al за свежите и работилите в реакцията на разлагане на озон образци. При катализатора $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ - от 0.267 (за свеж образец) до 0.247 (за работил образец), а при катализатора $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ - от 0.171 (за свеж образец) до 0.154 (за работил образец). Лекото намаление на това отношение за работилите образци може да бъде приписано на слаба агломерация на нанесената активна фаза.

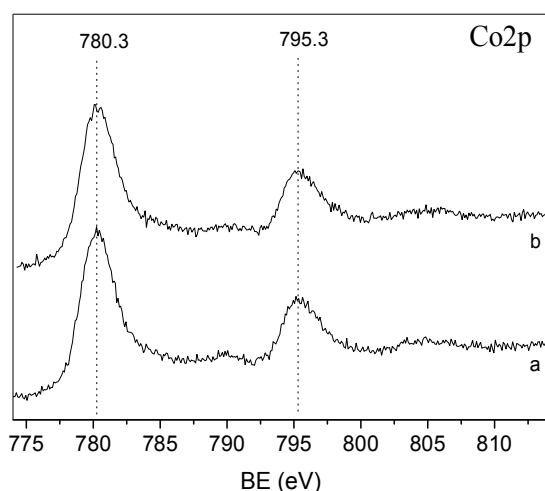
Отношението Ni/O (Фиг. 5a) също се променя: (i) при окислението на CO с озон - от 0.121 за свежия до 0.123 за работилния образец, което показва намаление на количеството кислород на повърхността; (ii) при разлагането на озон - от 0.121 за свежия до 0.111 за работилния образец, което говори за нарастване на съдържанието на повърхностния кислород.



Фиг.5 XPS спектри на катализатор NiO_x/Al₂O₃: (a) – O1s, (b) – Ni2p. Крива (1) представя свеж образец, (2) отработен образец в реакцията на окисление на CO и (3) отработен образец в реакцията на разлагане на озон.

От Фиг. 5a се вижда, че O1s профилите показват единичен симетричен максимум, центриран при 531.4 eV, а Ni2p_{3/2} профилите (Фиг. 5b) - главен максимум при 856.4 eV и съпътстващ пик при 862.4 eV. Наблюдаваните стойности на свързващите енергии в O1s и Ni2p профилите са много близки до тези наблюдавани при масивния Ni(OH)₂, но могат да бъдат приписани също и на O⁻ и Ni³⁺ йонни дефекти на повърхността. Черният цвят на катализаторите, както и отсъствието на интензивна ИЧ абсорбция при 3650 cm⁻¹, дължаща се на валентни трептения на кислородно-свързани хидроксилни групи (типични за никеловия хидроксид) предполага, че повърхността на образците не е покрита с Ni(OH)₂. Нещо повече, в никеловия хидроксид съпътстващата 2p ивица се състои от две компоненти. Отчитайки факта, че катализаторът NiO_x/Al₂O₃ съдържа излишък от кислород, този факт разкрива висока концентрация на метал-йонни ваканции на повърхността, като такива ваканции създават съседни Ni³⁺ и O⁻ йони. От Фиг. 6a се вижда, че XPS-спектрите на свежия катализатор CoO_x/Al₂O₃

съдържат спин-орбитални компоненти за $\text{Co}2p_{3/2}$ при 780.3 eV и за $\text{Co}2p_{1/2}$ при 795.3 eV. Определяне на валентното състояние на кобалтовите йони на повърхността на изучаваните образци само по стойностите на свързващите енергии е трудна задача, тъй като получените стойности са доста близки до тези на Co(III) -оксидите в CoOON (780.0 eV), до Co_2O_3 (799.9 eV) и до свързващата енергия на $\text{Co}2p_{3/2}$ за CoO (780.0 eV). Поради тази причина информацията относно сателитните пикове, както и за спин-орбиталното разцепване на 2p нивото (ΔE) може да бъде много полезна. Както се вижда от [Фиг. 6](#) и двата спектъра не показват изяви сателитни структури, които са характерни за Co^{2+} окислително състояние. Въпреки това, при изследване на нанесени катализатори, информацията относно сателитите е понякога двусмислена, особено когато концентрацията на каталитичния компонент е ниска. Определеното спин-орбитално разцепване на $2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$ от 15.0 eV и в двата спектъра е типично за диамагнитните кобалтови (Co^{3+}) съединения. XPS-спектъра на масивната активна фаза от CoO_x показва някои различия в сравнение със спектъра на нанесеният катализатор $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, като $\text{Co}2p_{3/2}$ пикът притежава максимум при 780.9 eV със съпътстващ пик с около 6.7 eV, изместен към по-високите свързващи енергии и стойност на ΔE от 14,8 eV. Следователно може да се заключи, че в изследваните образци се съдържа кобалт в окислително състояние Co^{3+} , под формата на Co_2O_3 .

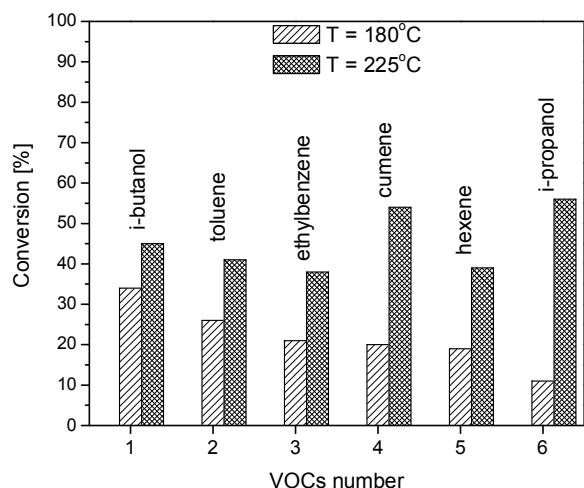


[Фиг. 6](#) XPS спектри на $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) – свеж образец, (b) - отработен образец при разлагане на озон.

На основата на получените резултати от химичния анализ, XPS и ИЧ техниките може да бъде заключено, че нанасянето на активните фази NiO_x и CoO_x върху Al_2O_3 причинява известно намаляване в количеството активен кислород на повърхността на нанесените катализатори и води до понижаване на окислителното състояние на никеловите (до Ni^{2+} и Ni^{3+}) и кобалтовите (основно до Co^{3+}) йони, съответно.

На [Фиг. 7](#) е представена активността на катализатора $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ спрямо пълното каталитично окисление с кислород на различни летливи органични

съединения (VOCs) при две различни температури. Както се вижда от фигурата, конверсията, показана при температура от 180°C, за повечето органични съединения не превишава 35%. При температура от 225°C се наблюдава достигане на 50% конверсия само за кумена и изопропанола. На основата на получените резултати върху пълното каталитично окисление на VOCs с кислород са изследвани активностите на двата катализатора с окислител озон.



Фиг. 7 Каталитична активност към пълно окисление на различни летливи органични съединения (VOCs) с кислород при две различни температури за катализатора $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

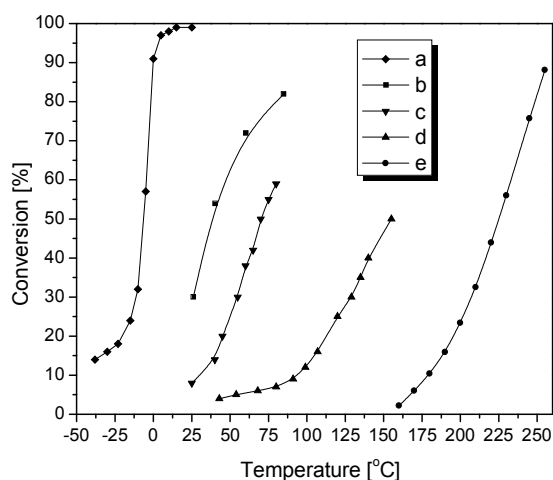
Фигури 8 и 9 показват температурните зависимости на активностите на двата катализатора $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ съответно, по отношение разлагането на озон, окислението на CO и изопропанол с два различни окислителни агента: озон и кислород. Вижда се, че активностите и на двата катализатора по отношение разлагането на озон са много високи дори и при ниски температури (-50°C) и достигат до 100 % конверсия при стайна температура.

При сравнение на двата изследвани катализатора в нискотемпературната област се вижда, че $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ притежава по-висока активност, като достига 55% конверсия при -50°C. При 0°C и двата катализатора показват над 90% конверсия.

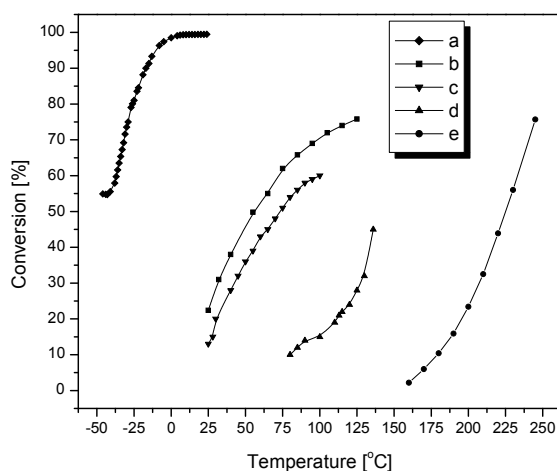
От данните от каталитичните тестове на двата катализатора бяха пресметнати стойностите за активиращите енергии на изследваните реакции (Таблица 2). Както се вижда от таблицата, при окислението с озон на CO и изопропанол активиращите енергии и за двата катализатора са значително по-ниски от тези, пресметнати за реакциите на окисление при окислител кислород.

Фигури 10 и 11 представят зависимостта на наблюдаваната конверсия от времето в реакцията на разлагане на озон при три различни температури, съответно при катализатори $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Както може да се види и двата катализатора притежават изключително висока активност, дори и при отрицателни температури и не показват никакви признаци на дезактивация за целия период от каталитични измервания. Нещо повече - и двата катализатора

показват тенденция да повишават активността си с времето при дадена температура, като това степенно повишение е особено ясно изразено при катализатора $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Това поведение е странно и необичайно имайки предвид, че повечето известни катализатори постепенно понижават активността си с времето и в крайна сметка се дезактивират. Това стабилизиране и степенно нарастване на първоначалната активност с времето показва, че по време на разлагането на озона се образуват активни центрове на повърхността на катализаторите.



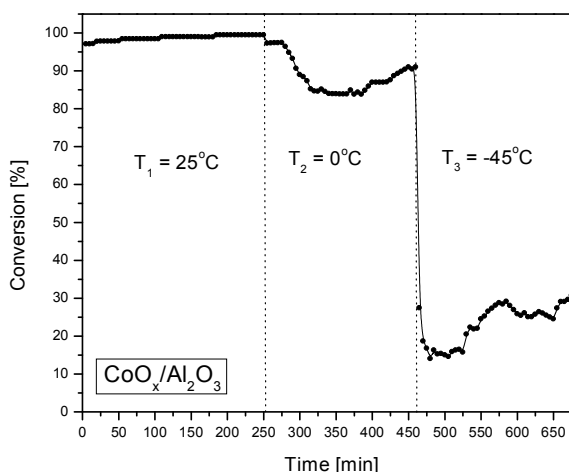
Фиг. 8 Зависимост на конверсията от температурата за: (a) – разлагане на озон, (b) – пълно окисление на изопропанол с озон, (c) – окисление на CO с озон, (d) - окисление на CO с кислород и (e) - пълно окисление на изопропанол с кислород при катализатор $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.



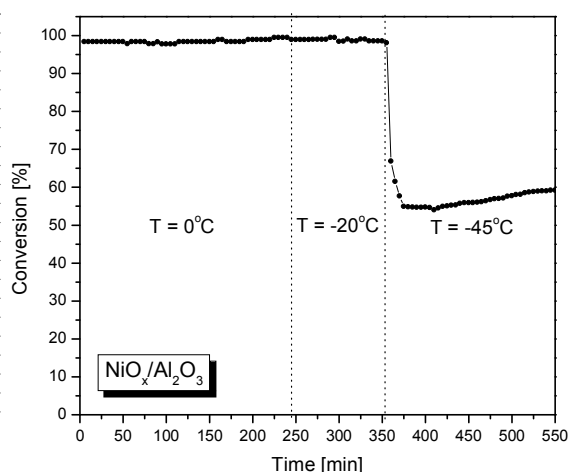
Фиг. 9 Зависимост на конверсията от температурата за: (a) – разлагане на озон, (b) – пълно окисление на изопропанол с озон, (c) – окисление на CO с озон, (d) - окисление на CO с кислород и (e) - пълно окисление на изопропанол с кислород при катализатор $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 2 Активиращи енергии на изследваните реакции за катализаторите $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Реакции	Активираща енергия E_a [kJ/mol]	
	$\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
Разлагане на O_3	18	23
Окисление на CO с O_3	40	18
Окисление на $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ с O_3	16	9
Окисление на CO с O_2	41	36
Окисление на $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ с O_2	78	78



Фиг. 10 Зависимост на получената конверсия от времето в реакцията на разлагане на озон при различни температури (25°C, 0°C, -45°C) за катализатора $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

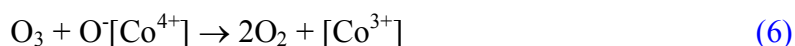


Фиг. 11 Зависимост на получената конверсия от времето в реакцията на разлагане на озон при различни температури (0°C, -20°C, -45°C) за катализатора $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

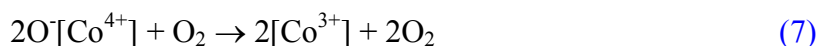
Съгласно предишни наши изследвания, механизмът на каталитичното разлагане на озона може да бъде представен, както следва:



Предложеният механизъм разкрива, че за да притежава един катализатор висока активност по отношение разлагането на озон, той трябва да има активни центрове (Z), способни да променят окислителното си състояние. Такива типове катализатори са и оксидите на никела и кобалта, където са възможни няколко окислителни състояния. Известно е, че Co^{4+} -йоните са активни в реакциите на пълно окисление на летливите органични съединения и CO. Тази висока степен на окисление е нестабилна и може да бъде получена или чрез използването на силен окислител по време на синтеза на самите катализатори, или чрез прилагането му по време на каталитичната реакция. Най-вероятно, в присъствие на озон, при катализатора $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ част от Co^{3+} могат да се трансформират в Co^{4+} -йони. В такъв случай механизмът на разлагане на озон при този катализатор може да бъде представен по следния начин:

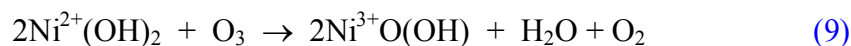


Първият етап (5) включва формирането на окислената форма на активния център, в нашия случай $O[Co^{4+}]$, като по време на втория етап (6) се възстановява първоначалното състояние на активния център. Преобладаващото количество озон се разлага чрез първата реакция (5), тъй като формирането на активните комплекси $O[Co^{4+}]$ зависи от скоростта на реакция (5). В присъствие на кислород могат да протекат паралелно и други две реакции:



Очевидно, в началото на процеса на разлагане на озон, концентрацията на $O[Co^{4+}]$ активни центрове е пренебрежимо малка и разлагането на озон се дължи основно на реакция (5). Именно затова катализаторът CoO_x/Al_2O_3 показва пониска начална активност при дадена температура. С напредване на реакцията обаче, концентрацията на $O[Co^{4+}]$ центрове нараства и участието на реакция (6) става осезаемо, което от своя страна води до повишаване на степента на разлагане на озон с времето.

В присъствие на озон при стайна температура свежите образци от катализатор NiO_x/Al_2O_3 бързо променят своя тъмно сиво-зелен цвят в черен, което показва бърз процес на окисление. С времето, част от активната фаза реагира с атмосферната влага до $Ni(OH)_2$, на което се дължи и зеления оттенък на образците. Известно е, че под действие на силни окислителни агенти като $NaOCl$ или H_2O_2 , Ni^{2+} -йони в $Ni(OH)_2$ променят своето окислително състояние на Ni^{3+} и Ni^{4+} , в крайния нестехиометричен продукт – оксид-хидроксид с черен цвят, означен от нас като NiO_x . Очевидно този процес се извършва и под действие на озон, като протича реакцията:



Ние приемаме, че разлагането на озона при катализатор NiO_x/Al_2O_3 протича по реакционен механизъм, напълно аналогичен на този, описан по-нагоре за катализатора CoO_x/Al_2O_3 , но при активен център $O[Ni^{4+}]$. След разлагането на озона, в образците присъстват едновременно Ni^{3+} и Ni^{4+} -йони. Предполага се, че никеловите йони в окислителни състояния 3+ и 4+, както и кобалтовите йони в окислително състояние 4+ са много активни окислителни агенти. За изследване на окислителните свойства на двата катализатора бяха проведени експерименти с окисление на изопропанол и CO с два различни окислителни агента: озон и

кислород. Зависимостите на конверсията от температурата за катализатори $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Фиг. 8) и $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Фиг. 9) показват, че при използване на озон се достига по-висока конверсия и в същото време температурата на окисление на различните вещества значително намалява. Вижда се, че при катализатора $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Фиг. 9) температурата на 50% конверсия на изопропанол в присъствие на озон е по-ниска със 170°C в сравнение със случая на окисление във въздух. При $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Фиг. 8) температурата на 50% конверсия с окислител озон е по-ниска със 185°C в сравнение с тази във въздух. В случая на СО-окисление за катализатора $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Фиг. 9) при 80°C в присъствие на озон конверсията е 54%, докато във въздух при същата температура се достига 10% конверсия. За катализатор $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакцията на СО-окисление (Фиг. 8) при 80°C с окислител озон се регистрира конверсия от 60%, докато във въздух - само 7%. Сравнението на каталитичната активност при температури, по-високи от $80 - 85^\circ\text{C}$, за окислителни реакции с озон е некоректно, поради нарастващия ефект на хомогенното разлагане на озона. Вижда се, че ако за окислител се използва озон вместо молекулен кислород, степента на конверсия на СО е по-ниска от тази при окислението на изопропанола при дадена температура. Най-вероятно това се дължи на факта, че окислението с озон се извършва по механизъм, различен от този на окислението с кислород. Активните комплекси за окисление с озон за катализатори $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ са съответно $\text{O}[\text{Co}^{4+}]$ и $\text{O}[\text{Ni}^{4+}]$, които се образуват при разлагането на озон:



където R е редуктор (СО или изопропанол), а RO е продукт на окислението. Тези типове активни комплекси не присъстват на повърхността на катализаторите при окислителните реакции в присъствието на кислород.

Следователно, окислението с озон води не само до по-висока каталитична активност при ниски температури, но също така и до промени в механизма на реакцията на окисление. Високата каталитична активност, достигана, когато за окислител се използва озон, позволява реакцията на окисление да се провежда в нискотемпературната област (под 80°C), което е изключително важно при обезвреждането на токсични летливи органични съединения, защото води до икономия на енергия. Много важна черта на катализаторите $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и

$\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ е, че те притежават активност едновременно и към разлагане на озон, и към окисление с озон, което води до премахване на остатъчния озон от отпадните газове. Следователно, катализаторите са много подходящи за приложение в областта на катализа за опазване на околната среда.

III.1.2 Катализатори на основата на зеолити и мезопорьозни материали, модифицирани с йони на Ag, Cu, Ce и Zr

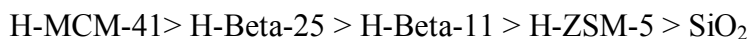
С помощта на XRD е установено, че получените образци (Таблицы 3 и 4) отговарят по литературни данни на кристалните структури, характерни за тези мезопорьозни материали и зеолити. Размерите на получените сребърни кристали са разположени в интервала стойности от 30 до 50 nm. Специфичната повърхност, общият обем на порите и съдържанието на метал в нанесените катализатори са представени в Таблицы 3 и 4, съответно. Наименованията на катализаторите са образувани от цифра, показваща нанесеното количество сребро, а в скоби след означението на съдържащите се преходни метали е даден метода на тяхното нанасяне. Допълнителното използване на ултразвук при получените с импрегниране образци е означено с US.

[Таблица 3](#) Съдържание на метал, специфични повърхности и общ обем на порите в изследваните мезопорьозни катализатори.

№	Катализатор	Мет. съдържание [wt.%]		V_t [cm^3/g]	$A_{\text{ВЕТ}}$ [m^2/g]
		Ag	Ce		
1	H(IE)-MCM-41-20	-	-	1.30	1214
2	2Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-20	1.2	-	1.15	967
3	5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-20	2.8	-	1.11	957
4	2Ag(Imp)-Ce(IE)-MCM-41-20	1.3	1.0	1.12	864
5	2Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50	1.4	-	1.23	886
6	5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50	2.6	-	1.12	723
7	2Ag(Imp)-Ce(IE)-MCM-41-50	1.2	0.9	1.14	823
8	5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-40	2.7	-	1.13	820
9	2Ag(Imp)-SiO ₂	1.4	-	1.04	342
10	5Ag(Imp)-SiO ₂	3.2	-	0.99	323

Както може да се види, в зависимост от метода на получаване, металното съдържание варира от 0.3 wt.% за получените чрез IS и IE до 3.2 wt.% за импрегнираните образци (Imp). Когато модификацията е извършена с

импрегнационния метод, значително количество сребро е разположено на повърхността на катализатора, докато при методите IS и IE по-голямата част от среброто се намира в зеолитната матрица под формата на сребърни йони. Както може да се види от Таблици 3 и 4, специфичните повърхности на изследваните катализатори намаляват в следния ред в зависимост от вида на носителя:



На Фиг. 12 е представена каталитичната активност по отношение на реакцията на разлагане на озон при стайна температура за различните мезопорьозни катализатори, а на Фиг. 13 – за изследваните зеолити. Както се вижда, разлагането на озон зависи от вида на носителите и тяхната структура, киселинността им, методите на получаването им, съдържанието на сребро, неговата дисперсия, окислително състояние и присъствието на различни добавки като Cu, Ce и Zr.

Таблица 4 Съдържание на метал, специфични повърхности и общ обем на порите в изследваните мезопорьозни катализатори.

№	Катализатор	Мет. съдържание [wt. %]				V _t [cm ³ /g]	A _{BET} [m ² /g]
		Ag	Zr	Ce	Cu		
1	H-Beta-11	-	-	-	-	0.26	630
2	5Ag(Imp)-H(IE)-Beta-11	2.8	-	-	-	0.20	574
3	5Ag(Imp)-Zr(IE)-Beta-11	2.7	0.3	-	-	0.12	466
4	5Ag(SSIE)-H(IE)-Beta-11	4.8	-	-	-	0.16	454
5	5Ag(IE)-H(IE)-Beta-25	0.8	-	-	-	0.23	646
6	5Ag(Imp)-H(IE)-Beta-25	2.5	-	-	-	0.24	693
7	5Ag(Imp)-H(IE)-Beta-25-US	2.9	-	-	-	0.23	684
8	5Ag(Imp)-Ce(IE)-Beta-25	2.1	-	1.0	-	0.20	660
9	5Ag(IE)-H(IE)-ZSM-5	0.9	-	-	-	0.18	472
10	2Ag(Imp)-H(IE)-ZSM-5	1.2	-	-	-	0.17	472
11	5Ag(Imp)-H(IE)-ZSM-5	2.7	-	-	-	0.15	431
12	5Ag(Imp)-H(IE-n)-ZSM-5	2.6	-	-	-	0.16	458
13	5Ag(Imp)-Zr(IE)-ZSM-5	2.2	0.3	-	-	0.16	450
14	5Ag(Imp)-Ce(IE)-ZSM-5	2.6	-	0.3	-	0.15	442
15	5Ag(Imp)-Cu(IE)-ZSM-5	2.8	-	-	0.3	0.16	449
16	2Ag(IS)-H(IE)-ZSM-5	0.3	-	-	-	0.17	488
17	5Ag(IS)-H(IE)-ZSM-5	0.7	-	-	-	0.17	366

При сравняване активностите за разлагане на озон на мезопорьозни катализатори, различаващи се единствено по количеството нанесено сребро се

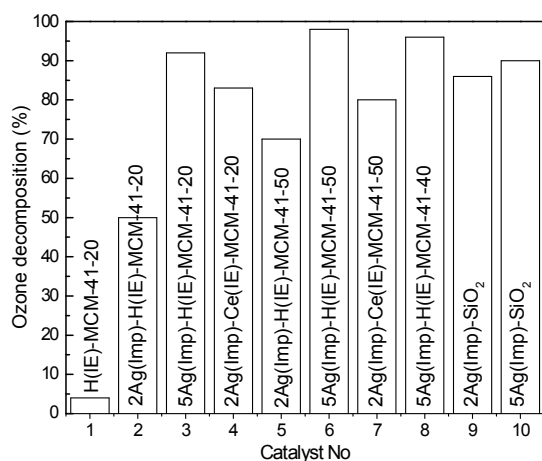
вижда, че с увеличаване на сребърното съдържание активността на катализаторите се повишава (Фиг. 12):

$$\begin{aligned} \text{H(IE)-MCM-41-20 (4\%)} &< \text{2Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-20 (50\%)} < \\ &< \text{5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-20 (92\%);} \\ \text{2Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50 (70\%)} &< \text{5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50 (98\%);} \\ \text{2Ag(Imp)-SiO}_2 \text{ (86\%)} &< \text{5Ag(Imp)-SiO}_2 \text{ (90\%).} \end{aligned}$$

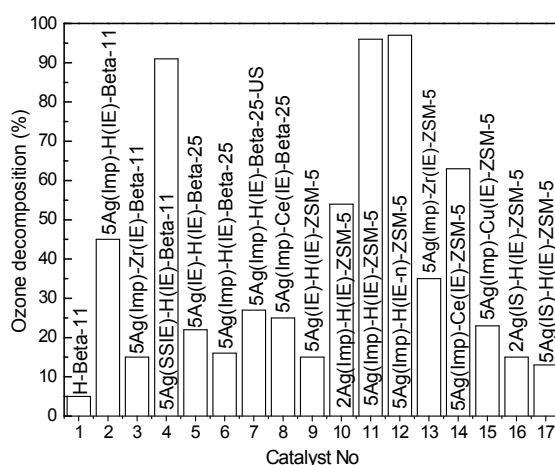
Същата зависимост се наблюдава и при микропорьозните катализатори (Фиг. 13).

$$\begin{aligned} \text{H(IE)-Beta-11 (5\%)} &< \text{5Ag(Imp)-H(IE)-Beta-11 (45\%);} \\ \text{2Ag(Imp)-H(IE)-ZSM-5 (54\%)} &< \text{5Ag(Imp)-H(IE)-ZSM-5 (96\%).} \end{aligned}$$

Единственото изключение от това правило е при нанасяне на сребро чрез т.нар. in-situ (IS) метод (Фиг. 13), при който необходимата концентрация Ag се прибавя директно в изходния гел при синтеза на носителя. Вероятно по-голямото количество нанесено сребро (5wt.%) при тази синтеза води до запушване и блокиране на част от порите на зеолита, а от там и до понижаване на каталитичната му активност. Това предположение се потвърждава и от факта, че образецът 5Ag(IS)-H(IE)-ZSM-5 притежава с около 120 m²/g по-ниска специфична повърхност от образца 2Ag(IS)-H(IE)-ZSM-5 (Таблица 4).

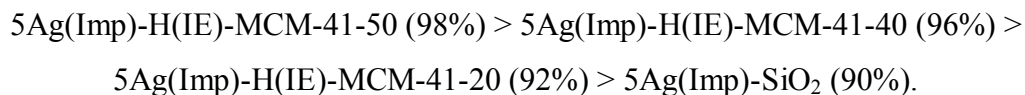


Фиг. 12 Степен на разлагане на озон при мезопорьозните катализатори, измерена при стайна температура (23°C), 15 минути след началото на процеса. Номерата на катализаторите отговарят на тези в Таблица 3.

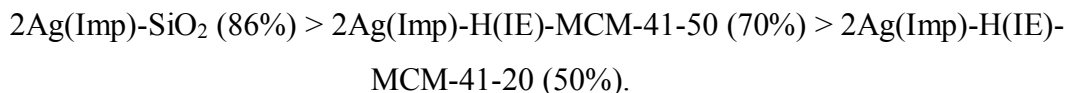


Фиг. 13 Степен на разлагане на озон при микропорьозните катализатори, измерена при стайна температура (23°C), 15 минути след началото на процеса. Номерата на катализаторите отговарят на тези в Таблица 4.

Интересно е да се отбележи, че сред мезопорьозните катализатори, съдържащи 5 wt.% сребро, най-активен е 5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50, като останалите се подредват в следния ред по намаляваща активност (Фиг. 12):



Мезопорьозните катализатори с начална концентрация на среброто от 2 wt.% се подредват по активност в следния ред:

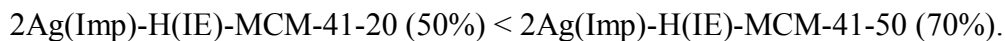
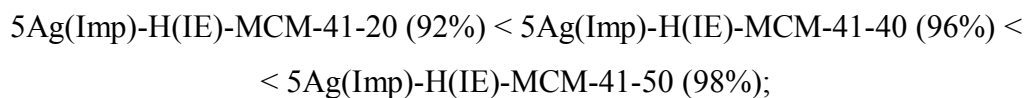


Едно възможно обяснение на това поведение може да бъде открито в окислителното състояние на среброто в изследваните образци. На повърхността на носителя среброто може да присъства под две форми: изолирани йони и кластери. При ниско съдържание на метала преобладават изолираните сребърни йони, които са по-слабо активни в реакцията на разлагане на озона. Формирането на по-активните метални кластери започва, когато повърхността на носителя е "наситена" със сребърни йони. Количеството на формираните сребърни кластери върху мезопорьозния H-MCM-41 при по-ниско съдържание на сребро е по-малко, поради неговата по-голяма повърхност в сравнение с повърхността на SiO₂ (Таблица 3). При по-високо съдържание на сребро (5 wt.%), по-голямата специфична повърхност на H-MCM-41 е по-подходяща, тъй като дава възможност за образуване на по-голямо количество силно активни сребърни кластери. От друга страна, слабото нарастване на активността на катализатора 5(Imp)Ag-SiO₂ в реакцията на разлагане на озон в сравнение с катализатора 2(Imp)Ag-SiO₂ (Таблица 3) е индикация, че при по-високи концентрации на нанесения метал протича процес на агломерация на среброто върху носител SiO₂.

Киселинните свойства на синтезираните мезо- и микропорьозни материали бяха изследвани с помощта на FTIR, използвайки пиридин като молекула сонда. Получените резултати от FTIR и тези от XRF за отношението Si/Al в изследваните катализатори разкриват, че зеолитът H-Beta-11 е най-киселинният от използваните носители, а киселинността при другите носители намалява в следния ред:

H-Beta-11 (Si/Al = 11) > H-MCM-41-20 (Si/Al = 20) > H-Beta-25 (Si/Al = 25) > H-ZSM-5 (Si/Al = 32) > H-MCM-41-40 (Si/Al = 40) > H-MCM-41-50 (Si/Al=50) > SiO₂.
Последният носител (SiO₂) не притежава киселинност. С нарастване на отношението Si/Al в мезопорьозните материали на основата на MCM-41, т.е. с

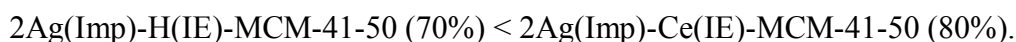
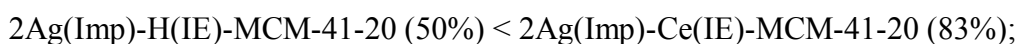
понижаване на киселинността, активността в реакцията на разлагане на озон се увеличава при едно и също количество нанесено сребро (Фиг. 12):



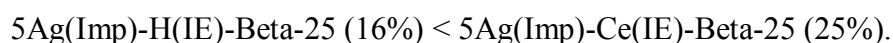
Последният факт недвусмислено разкрива колко важна роля има киселинността на носителя за реакцията на разлагане на озон, т.е. по-слабо киселинните носители са по-подходящи за тази реакция.

Освен киселинността и съдържанието на активната фаза, т.е. среброто, върху каталитичната активност на изследваните катализатори в реакцията на разлагане на озон оказва влияние и структурата на носителя. Зеолитът H-Beta-11 е микропоръозен материал, притежаващ правилна система от канали с много добре дефинирани размери на порите. Мезопоръозният H-MCM-41 съдържа еднородни хексагонални канали, а SiO₂ е мезопоръозен материал с нееднородни пори. Повисоката активност в разглежданата реакция на катализатора 5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50, сравнена с тази на катализатора 5Ag(Imp)-SiO₂, съдържащ същото количество сребро и притежаващ по-слаба киселинност, може да бъде обяснена от една страна, с по-голямата специфична повърхност на първия катализатор, а от друга, на еднородната хексагонална кристална решетка, която той притежава.

Активността на катализаторите в реакцията на разлагане на озон може също така допълнително да бъде повлияна чрез добавянето в тях на втори метал, като Ce, Zr или Cu. Както може да се види от Фиг. 12, катализаторът 2Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50 повишава своята активност от 70 на 80% при прибавяне на Ce, а катализаторът 2Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-20 – от 50 на 83%.



Но дори и с присъствието на този допълнителен метал, поради по-ниското съдържание на сребро, катализаторът 2Ag(Imp)-Ce(IE)-MCM-41-50 притежава по-слаба активност от най-активния образец 5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50. При микропоръозния катализатор с носител Beta-25 (Фиг. 13) също се наблюдава повишаване на каталитичната активност след нанасяне на втори метал:



Други микропорьозни катализатори обаче, показват понижение при прибавянето на втори метал:

$$5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-H}(\text{IE})\text{-Beta-11 (45\%)} > 5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-Zr}(\text{IE})\text{-Beta-11 (15\%);}$$

$$5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-H}(\text{IE})\text{-ZSM-5 (96\%)} > 5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-Zr}(\text{IE})\text{-ZSM-5 (35\%);}$$

$$5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-H}(\text{IE})\text{-ZSM-5 (96\%)} > 5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-Ce}(\text{IE})\text{-ZSM-5 (63\%);}$$

$$5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-H}(\text{IE})\text{-ZSM-5 (96\%)} > 5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-Cu}(\text{IE})\text{-ZSM-5 (23\%)}.$$

Много важен фактор за получаване на активни катализатори в реакцията на разлагане на озон е методът, по който те се синтезират. Така например, катализатор $5\text{Ag}\text{-H}\text{-ZSM-5}$, в зависимост от метода на получаване може да повиши своята активност повече от 7.4 пъти.

$$5\text{Ag}(\text{IS})\text{-H}(\text{IE})\text{-ZSM-5 (13\%)} < 5\text{Ag}(\text{IE})\text{-H}(\text{IE})\text{-ZSM-5 (15\%)} < \\ < 5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-H}(\text{IE})\text{-ZSM-5 (96\%)}.$$

При други зеолитни катализатори също се наблюдава голяма разлика в активността в зависимост от това как става нанасянето на активната фаза:

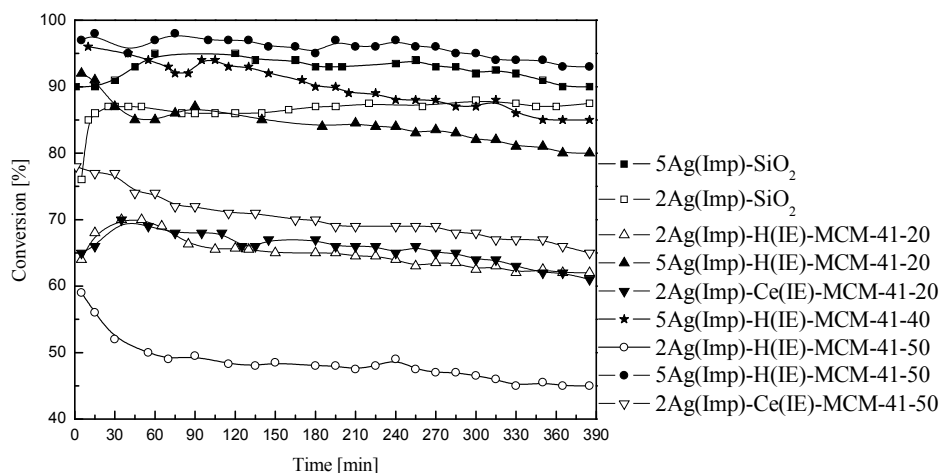
$$5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-H}(\text{IE})\text{-Beta-11 (45\%)} < 5\text{Ag}(\text{SSIE})\text{-H}(\text{IE})\text{-Beta-11 (91\%);}$$

$$5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-H}(\text{IE})\text{-Beta-25 (16\%)} < 5\text{Ag}(\text{IE})\text{-H}(\text{IE})\text{-Beta-25 (22\%)} <$$

$$< 5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-H}(\text{IE})\text{-Beta-25-US (27\%);}$$

$$2\text{Ag}(\text{IS})\text{-H}(\text{IE})\text{-ZSM-5 (15\%)} < 2\text{Ag}(\text{Imp})\text{-H}(\text{IE})\text{-ZSM-5 (54\%)}.$$

Зависимостта на конверсията от времето, измерена за 390 min при стайна температура за различните мезопорьозни катализатори, съдържащи сребро, е дадена на [Фиг. 14](#). Както може да се види от фигурата, катализаторите са стабилни и не се дезактивират с времето.



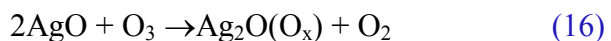
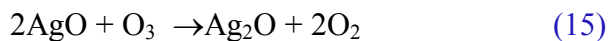
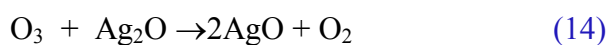
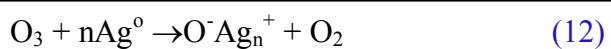
[Фиг. 14](#) Зависимост на степента на разлагане на озон от времето при стайна температура (23°C) за изследваните мезопорьозни катализатори, съдържащи сребро.

За сравнение на активността на различните катализатори, пресметнатите стойности на техните скоростни константи са представени в Таблица 5. На базата на получената висока активност в реакцията на разлагане на озон, най-активният катализатор 5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50 е изследван в реакциите на пълно окисление с озон на изопропанол и CO. На Фиг. 15 е показана зависимостта на наблюдаваната конверсия от температурата. Вижда се, че катализаторът 5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50 показва висока активност и в двете окислителни реакции, като достига 50% конверсия при температура от 21°C за окислението на CO и при 48°C за пълното окисление на изопропанол. При 80°C конверсията и на двата реагента е почти 100%. Пресметнатите активиращи енергии за двете реакции са: 25.1 kJ/mol при окисление на CO и 27.5 kJ/mol при пълно окисление на изопропанол.

Таблица 5 Скоростни константи на изследваните катализатори.

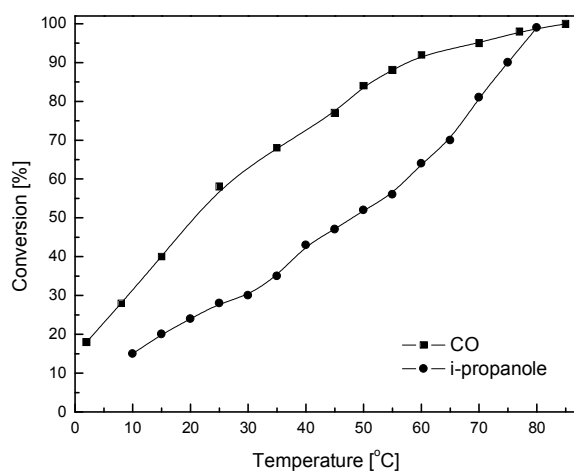
№	Катализатор	k [$10^5 \cdot \text{h}^{-1}$]
1	H(IE)-MCM-41-20	0.05
2	2Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-20	0.91
3	5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-20	3.33
4	5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-20	2.36
5	2Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50	1.61
6	5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50	5.22
7	2Ag(Imp)-Ce(IE)-MCM-41-50	2.15
8	5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-40	4.29
9	2Ag(Imp)-SiO ₂	2.62
10	5Ag(Imp)-SiO ₂	3.07
11	H-Beta-11	0.07
12	5Ag(Imp)-H(IE)-Beta-11	0.80
13	5Ag(Imp)-Zr(IE)-Beta-11	0.22
14	5Ag(SSIE)-H(IE)-Beta-11	3.21
15	5Ag(IE)-H(IE)-Beta-25	0.33
16	5Ag(Imp)-H(IE)-Beta-25	0.23
17	5Ag(Imp)-H(IE)-Beta-25-US	0.42
18	5Ag(Imp)-Ce(IE)-Beta-25	0.38
19	5Ag(IE)-H(IE)-ZSM-5	0.22
20	2Ag(Imp)-H(IE)-ZSM-5	1.04
21	5Ag(Imp)-H(IE)-ZSM-5	4.29
22	5Ag(Imp)-H(IE-n)-ZSM-5	4.68
23	5Ag(Imp)-Zr(IE)-ZSM-5	0.57
24	5Ag(Imp)-Ce(IE)-ZSM-5	1.33
25	5Ag(Imp)-Cu(IE)-ZSM-5	0.35
26	2Ag(IS)-H(IE)-ZSM-5	0.22
27	5Ag(IS)-H(IE)-ZSM-5	0.19

С помощта на XRD, XPS и EPR е установено, че нанесеното сребро в свежите образци е под формата на метална фаза – Ag⁰, докато след окисляване с озон то присъства под формата на AgO и Ag₂O(O_x). Получените при окислението с озон оксиди са нестабилни и напълно се разлагат при нагриване до 300°C, тъй като след ТПД в поток от азот сребърните йони се редуцират до Ag⁰ и в образците отново се наблюдава единствено фаза от метално сребро. Съгласно получените резултати, механизмът на каталитичното разлагане на озона може да бъде представен, както следва:



Първите два стадия на реакционния механизъм протичат само в първите секунди след началото на реакцията и водят до образуване на кластери от Ag_2O . Реакциите (14) – (17) са отговорни за разлагането на озон

в стационарно състояние. Изключителната активност на този катализатор за разлагане на озон при ниски температури се дължи на образуването на две фази с много ниска енергия на връзката метал-кислород (AgO и $\text{Ag}_2\text{O}(\text{O}_x)$), които осигуряват съществуването на няколко пътя за реакцията и не блокират повърхността на катализатора. В работно състояние на катализатора различните сребърни оксиди присъстват на повърхността му в равновесно отношение, зависещо от редица фактори, като: температура, парциално налягане на озона в газовия поток и др. Следователно, при различни температури и концентрации на озона, относителният дял на всяка от реакциите е различен.



Анализът на разширението на дифракционните линии на металното сребро показва, че озонирането и последващите по време на извършеното ТПД нагряване и редукция не водят до агломерация на сребърните частици, а напротив – наблюдава се тяхното диспергиране.

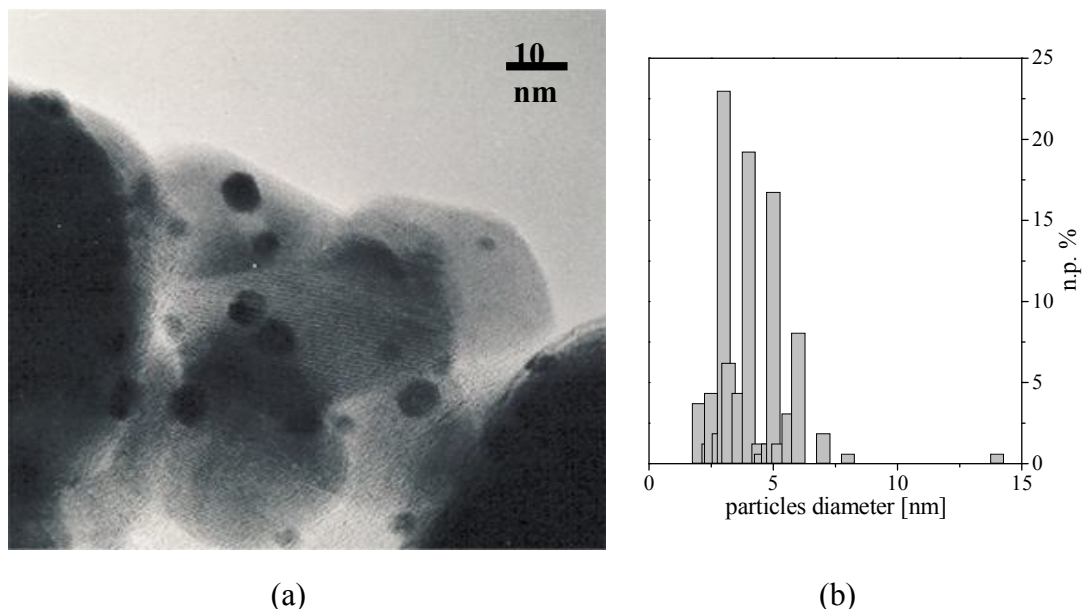
Фиг. 15 Зависимост на конверсията от температурата в реакциите на пълно окисление на изопропанол и CO с озон за най-активния мезопоръзен катализатор 5Ag(Imp)-H(IE)-MCM-41-50.

III.2 Нискотемпературно окисление с молекулен кислород

III.2.1 Злато-съдържащи катализатори - Au/TiO₂ и Au/ZrO₂

Специфичните повърхности на двата злато-съдържащи катализатора са 86 m²/g и 153 m²/g, съответно за Au/TiO₂ и Au/ZrO₂. И двата катализаторни образци съдържат по 3 wt.% злато. Рентгеноструктурният анализ показва наличие на

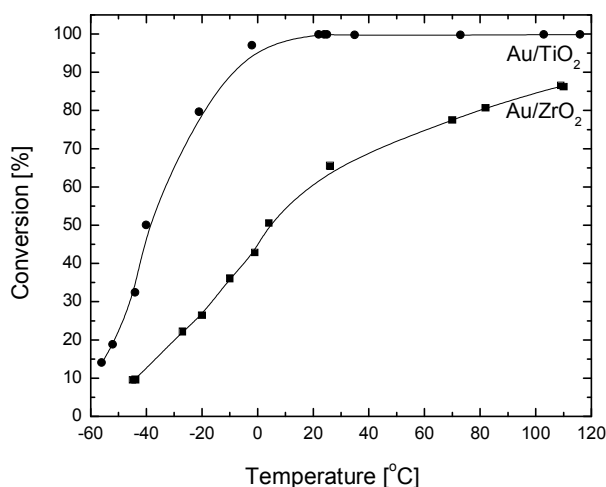
орторомбична фаза на циркониевия оксид. Катализаторите бяха изследвани с трансмисионна електронна микроскопия (Фиг. 16a), с помощта на която беше оценен средния размер на златните частици: при катализатор Au/TiO_2 - $3,6 \pm 0,5$ nm, а при Au/ZrO_2 - $4,1 \pm 0,5$ nm (Фиг. 16b).



Фиг. 16 Снимка на катализатора Au/ZrO_2 с трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ), направена при 500 000 пъти увеличение (a) и разпределение на размера на златните частици при същия катализатор (b).

На Фиг. 17 е представена температурната зависимост на конверсията на СО за изследваните образци. Както се вижда от фигурата, и двата катализатора са много активни, както при високи температури, така и при такива под 0°C . Забелязва се, че катализаторът Au/TiO_2 е по-активен и достига 50% конверсия на СО още при -40°C , докато катализаторът Au/ZrO_2 – при 0°C . Тъй като каталитичното окисление е проведено при ниска концентрация на СО (около 0.20 об.%) в присъствието на голям излишък от кислород (около 21 об.%), реакцията е от псевдо-първи порядък по отношение на концентрацията на СО. Използвайки кинетичното уравнение за първи порядък, въз основа на данните от каталитичната активност на двата катализатора са изчислени активиращите енергии – 21 kJ/mol и 19 kJ/mol, съответно за катализатори Au/TiO_2 и Au/ZrO_2 . С цел прецизно определяне на реакционния порядък на участващите в реакцията газове бяха изследвани температурните зависимости на конверсията на СО при вариране на входната концентрация на подаваните СО (Фиг. 18) и кислород (Фиг. 19), при катализатора Au/TiO_2 . Беше установено, че реакционният порядък спрямо СО е

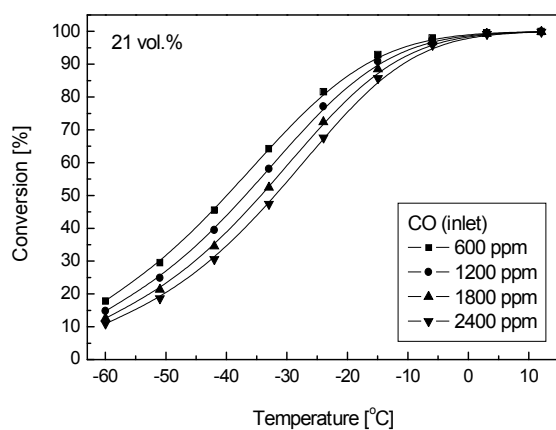
0.85. За кислорода реакционният порядък е 0.07 при концентрации на кислорода над 10 об.%, като нараства до 0.2 при концентрация на кислорода от 2 об.%



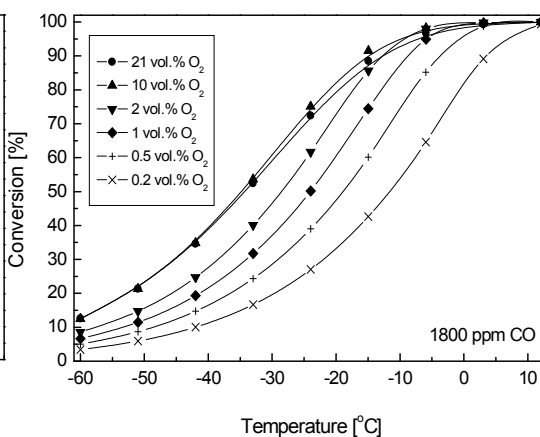
Фиг. 17 Температурна зависимост на конверсията на CO за образците Au/TiO₂ - ● и Au/ZrO₂ - ■.

Въпреки високата активност на двата изследвани катализатора, по време на работата им се наблюдава постепенно понижаване на първоначално наблюдаваната активност (Фиг. 20). Катализаторите се дезактивират, като при Au/ZrO₂ тази тенденция е много по-силно изразена и се наблюдава за много по-кратък период от време в сравнение с Au/TiO₂. Вероятно в процеса на окисление на CO настъпва

промяна в химичния състав и структурата на повърхностния катализаторен слой и/или в обемния му състав. Това изменение може да се дължи на образуване на нови фази (например карбонати) и/или блокиране на активните центрове на реакцията за окисление на CO.



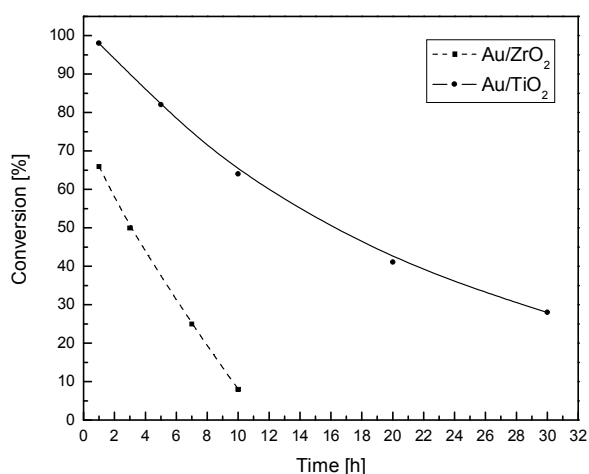
Фиг. 18 Активност на Au/TiO₂ при различни концентрации на CO.



Фиг. 19 Активност на Au/TiO₂ при различни концентрации на O₂.

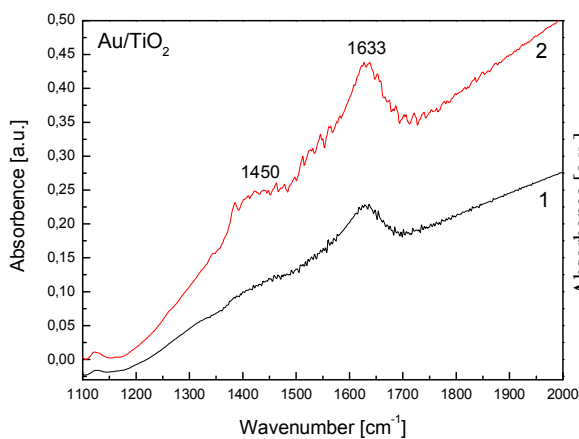
За да се изясни на какво се дължи тази промяна в активностите на двата катализатора са регистрирани IR-спектри на свеж и отработен образец, пресовани в таблетки от KBr: за Au/TiO₂ (Фиг. 21) и за Au/ZrO₂ (Фиг. 22). Както се вижда от представените фигури, при сравнение на спектрите на свежите с отработените образци се наблюдава нарастване на абсорбцията в областта от 1200 до 1700 cm⁻¹,

вероятно дължаща се на формиране на тънък повърхностен слой от карбонати или карбонато-подобни частици.



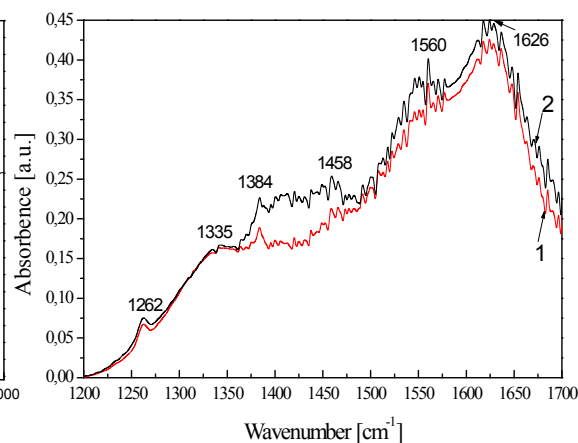
Фиг. 20 Профил на дезактивация при двата изследвани катализатора за реакцията на окисление на СО при стайна температура (25°C).

по интензивност. По-внимателен анализ разкрива, че ивиците с максимуми при 2202 и 2180 cm^{-1} изчезват по-бързо в сравнение с останалите ивици (Фиг. 23 - спектри b-g), което показва, че те се дължат на по-слабо свързани с повърхността съединения. Въз основа на литературни данни, тези две ивици са приписани на два различни типа Ti^{4+} -СО карбонилни комплекси. Поради липсата на d-електрони в най-външния си електронен слой, Ti^{4+} -йоните се свързват с адсорбиращите се върху тях молекули СО посредством σ и/или електростатична връзка, в резултат на което образуваните карбонили са нестабилни и се наблюдават основно при ниски температури.



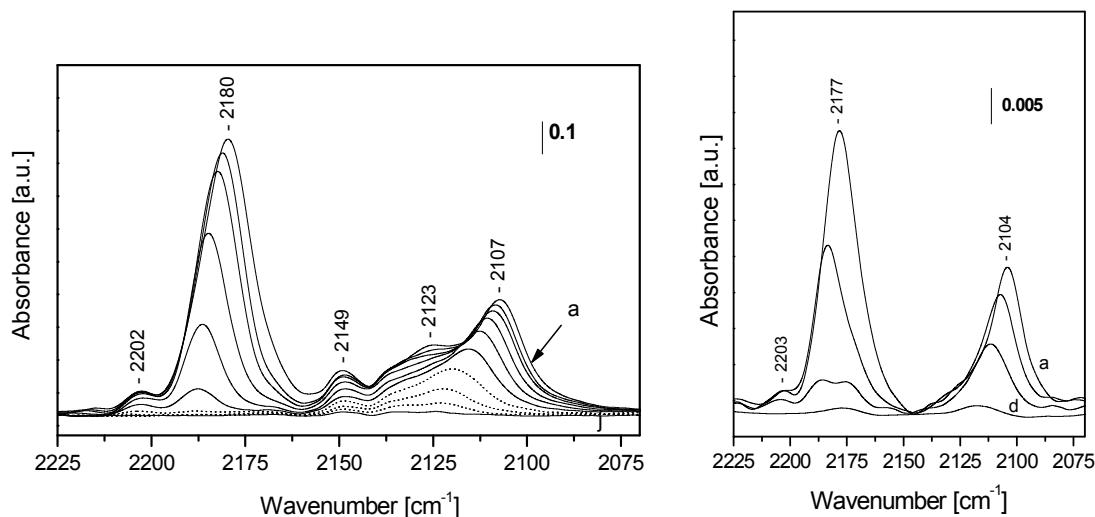
Фиг. 21 ИЧ-спектри на Au/TiO₂: 1 – свеж, 2 - отработен образец.

За по-пълното изясняване на природата на протичащите върху катализаторите процеси, са снети FTIR спектри при адсорбция на СО върху по-активния катализатор - Au/TiO₂. Нискотемпературната адсорбция на СО върху предварително окислен образец от Au/TiO₂ води до появата на серия от ивици с максимуми при 2202, 2180, 2149, 2123 и 2107 cm^{-1} (Фиг. 23 - спектър а). Вижда се също така, че с понижаване на покритието всички ивици в спектъра намаляват



Фиг. 22 ИЧ-спектри на Au/ZrO₂: 1 – свеж, 2 - отработен образец.

Интерес представлява определянето на ивиците в областта $2150\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$. Анализът на литературните данни показва, че комплексите $\text{Au}^+\text{-CO}$ и $\text{Au}^0\text{-CO}$ се проявяват при аналогични честоти ($2150\text{ - }2100\text{ cm}^{-1}$), което затруднява спектралното им идентифициране. Поради тази причина ние изследвахме нискотемпературната адсорбция на CO върху редуциран образец от Au/TiO_2 (Фиг. 24). В този случай, освен ивиците, характеризиращи образуването на $\text{Ti}^{4+}\text{-CO}$ карбонилните комплекси, се наблюдава и добре оформена ивица с максимум при 2104 cm^{-1} , която може да бъде приписана на $\text{Au}^0\text{-CO}$ карбонили. С понижаване на покритието ивицата при 2104 cm^{-1} намалява по интензивност, като максимумът и се отмества към по-високите честоти (Фиг. 24 - спектри a-d).



Фиг. 23 FTIR спектри на CO (270 Pa равновесно налягане), адсорбирани при температура от -188°C върху окислен образец (a), след евакуация при -173°C (b, c) и при постепенно нарастване на температурата (d-j).

Фиг. 24 FTIR спектри на CO (270 Pa равновесно налягане), адсорбирани при температура от -188°C върху редуциран образец (a), след евакуация при -173°C (b) и при постепенно нарастване на температурата (c, d).

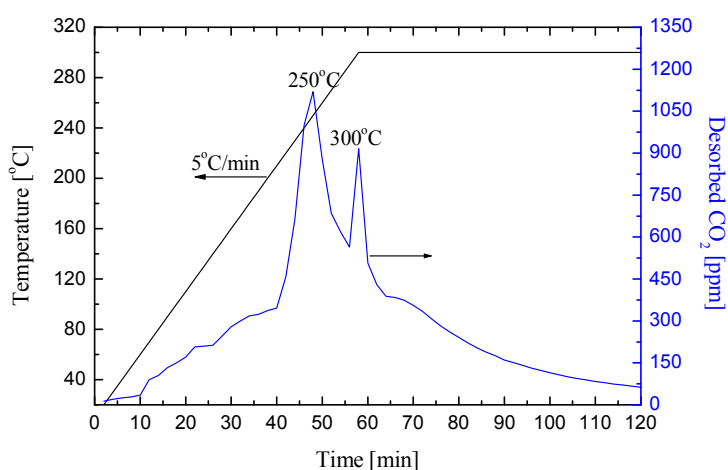
Сравнението на спектрите, регистрирани върху двата образца показва, че: (i) ивицата при 2107 cm^{-1} , наблюдавана след адсорбцията на CO върху окисления образец, има аналогично поведение с тази при 2104 cm^{-1} , което ни дава основание да смятаме, че е свързана с образуването на $\text{Au}^0\text{-CO}$ карбонилни комплекси и (ii) ивиците при 2149 и 2123 cm^{-1} не бяха наблюдавани след адсорбцията на CO върху редуцирания образец, което разкрива, че се дължат на $\text{Au}^+\text{-CO}$ карбонилни комплекси. По-внимателен анализ на поведението на тези две ивици показва, че те не се изменят синхронно, поради което смятаме, че се дължат на наличието на

два различни типа Au^+ -центрове, което е указание за известна хетерогенност на повърхността на образеца. Едновременно с това в областта $1700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ се оформят три ивици с максимуми при 1578 , 1317 и 1224 cm^{-1} (спектрите не са показани), които се дължат на образуването на тънък повърхностен слой от карбонати и/или карбонато-подобни структури върху Ti^{4+} -йоните от носителя. В реакцията на окисление на CO интензитетът на тези три ивици нараства значително. Образуването на този слой разкрива, че голяма част от адсорбираното количество CO е акумулирано под формата на карбонатна фаза.

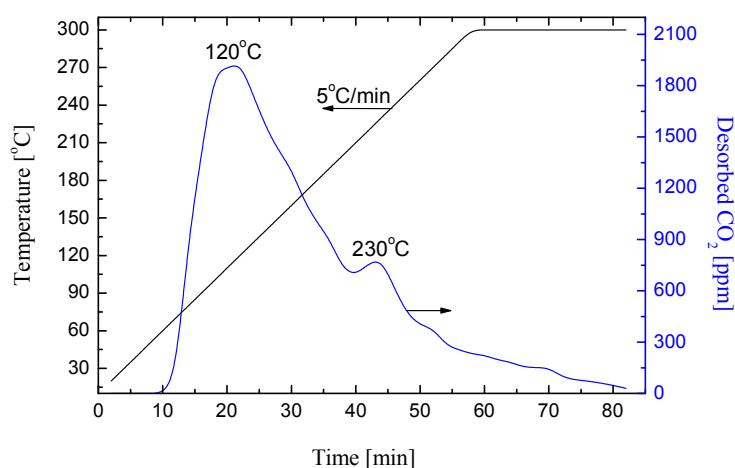
Следователно, причината за дезактивирането на катализаторите може да се търси именно в образуването и стабилизирането на този карбонатен слой върху оксидната повърхност, което води и до промяна на химичния състав на самия катализатор. С образуването на такъв слой може да се обясни и експериментално наблюдаваната адсорбция на част от подаваното количество CO при изследването на активността на двата катализатора, като разликата във въглеродния баланс достига до $10 - 15\%$.

С цел да се провери съществуването на подобен карбонатен слой и да се направи опит за възстановяване на началната активност, изследваните катализатори са подложени на TPD в поток от инертен газ (аргон), при нагряване до 300°C и скорост на нагряване $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Резултатите от TPD за катализатори Au/TiO_2 и Au/ZrO_2 са представени на [Фиг. 25](#) и [Фиг. 26](#), съответно. Беше установено, че при десорбция в поток от аргон катализаторите отделят CO_2 под формата на два пика, които условно можем да наречем нискотемпературен и високотемпературен. За катализатора Au/TiO_2 нискотемпературният пик при 250°C емитира 1120 ppm CO_2 , а високотемпературният при 300°C - 920 ppm . Катализаторът Au/ZrO_2 отделя 1940 ppm CO_2 при 120°C и 780 ppm при 230°C . Наблюдаваните нискотемпературни десорбционни максимуми вероятно се дължат на отделяне на адсорбиран CO_2 , получен по време на реакцията на окисление на CO , докато високотемпературните максимуми - на разлагане на повърхностни карбонати. Както се вижда от графиките, при достигане на 300°C тази температура е поддържана в продължение на 1 h при катализатора Au/TiO_2 и 30 min при катализатора Au/ZrO_2 , до достигане стойности на концентрацията на отделящия се CO_2 от порядъка на тези, наблюдавани при стайна температура. Пресметнато е общото количество CO_2 , отделено по време на проведените TPD –

4.6 mg за катализатора Au/TiO₂ и 9.9 mg за катализатора Au/ZrO₂. По-голямото отделено количество CO₂ (т.е. по-голямото количество разложени карбонати) от повърхността на образец Au/ZrO₂, в сравнение с катализатора Au/TiO₂ обяснява и по-високата степен на дезактивация при първия катализатор. При отчитане на съответните специфични повърхности на двата катализатора, отделеното количество CO₂ отговаря на образуването на монослой от хемисорбиран CO₂ върху тях, изчислено при площ на молекулата на адсорбиран CO₂ от 0.206 nm².



Фиг. 25 Зависимост на отделеното количество CO₂ от времето при проведената TPD на катализатор Au/TiO₂ в поток от аргон, при повишаване на температурата от 20°C до 300°C, със скорост на нагриване от 5°C/min.



Фиг. 26 Зависимост на отделеното количество CO₂ от времето при проведената TPD на катализатор Au/ZrO₂ в поток от аргон, при повишаване на температурата от 20°C до 300°C, със скорост на нагриване от 5°C/min.

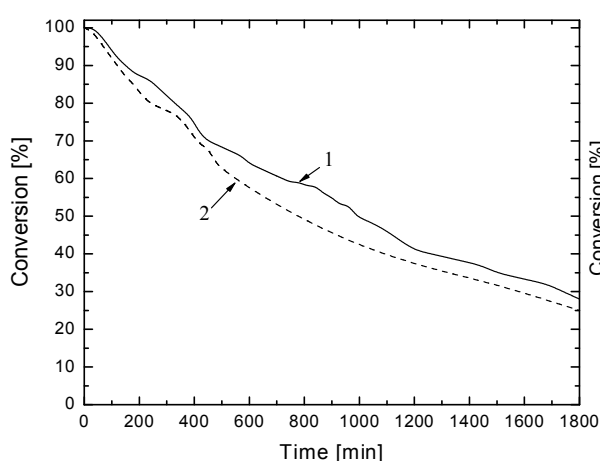
От казаното по-горе може да се заключи, че промяната в активността и стабилността на изследваните катализатори вероятно се дължи на склонността им да адсорбират CO, да го натрупват под формата на карбонати по време на експеримента и да стабилизируют този карбонатен слой. Това дезактивиране е обратимо (Фиг. 27 и Фиг. 28) и след нагриване, катализаторите освобождават повърхността си чрез отделяне на CO₂.

За да се изключи възможността, причината за дезактивирането на катализаторите да идва не от адсорбция на реагента CO, а на продукта на реакцията CO₂, беше про-

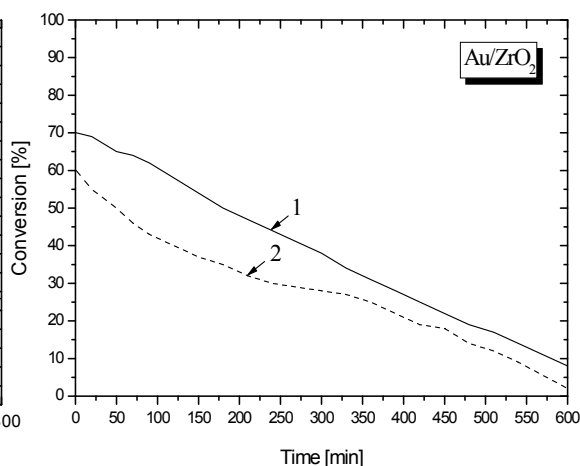
веден експеримент, при който при ниски температури (-40°C) върху катализаторния слой е пропуснат поток от CO_2 в продължение на 3 часа, като е проследено дали се осъществява адсорбция. Получените данни потвърждават, че няма адсорбция на CO_2 .

След температурно-индуцираното разлагане и отстраняване на образувалите се карбонати и последващо охлаждане до стайна температура ($T = 25^{\circ}\text{C}$), се наблюдава почти пълно възстановяване на каталитичната активност за катализатора Au/TiO_2 .

Както е показано на [Фиг. 27](#) (крива 2), получената конверсия при стайна температура в този случай отново е приблизително 100 %, докато при катализатора Au/ZrO_2 се наблюдава само частично възстановяване на каталитичната активност ([Фиг. 28](#) - крива 2).



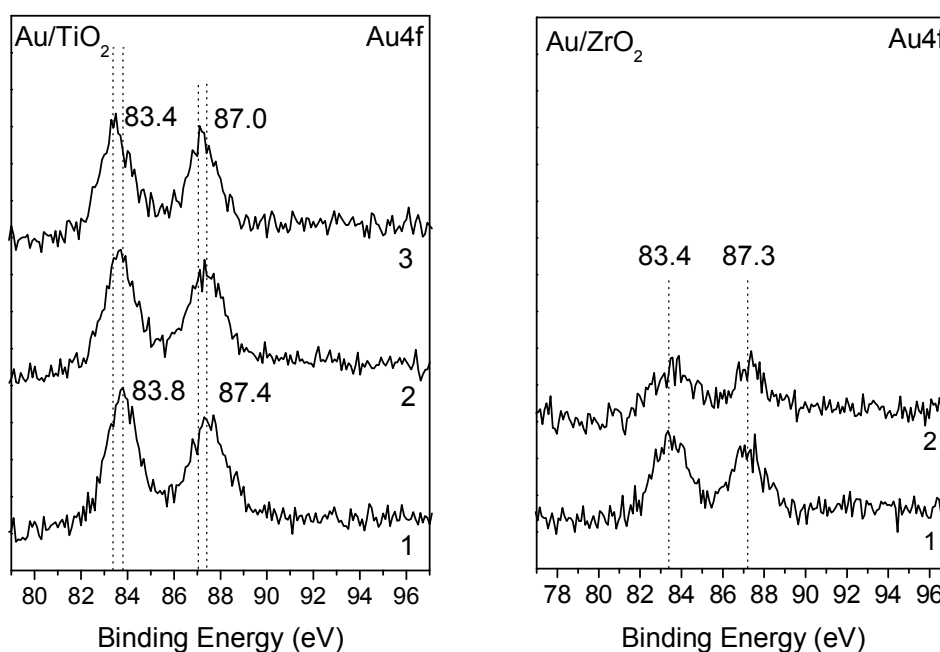
[Фиг. 27](#) Промяна в активността на катализатора Au/TiO_2 в реакцията на окисление на CO при стайна температура (298 K): 1 – свеж образец, 2 – образец след термично третиране до 300°C (TPD).



[Фиг. 28](#) Промяна в активността на катализатора Au/ZrO_2 в реакцията на окисление на CO при стайна температура (298 K): 1 – свеж образец, 2 – образец след термично третиране до 300°C (TPD).

При втория катализатор наблюдаваната конверсия при стайна температура след реактивиране е около 60 % ([Фиг. 28](#) - крива 2), а и понижаването на температурата под 0°C също не дава първоначално наблюдаваната активност на катализатора. Следователно, по време на работа и нагряване катализаторът претърпява допълнителни структурни промени, които водят до необратима дезактивация. За да се установи на какво може се дължи промяната в активността на изследваните катализатори, дори и след отстраняване на повърхностния слой от образувани карбонати, са снети XPS-спектри на свежи и отработени образци от

катализаторите Au/TiO₂ (Фиг. 29) и Au/ZrO₂ (Фиг. 30). Обикновено свързващите енергии (BE) на вътрешните електрони при нанесени върху носител малки метални кластери са изместени към високите стойности в сравнение с BE при масивни метали. Регистрираните XPS-спектри на отработените образци Au/TiO₂ (Фиг. 29 – спектри 2 и 3), сравнени с тези на свежия катализатор (Фиг. 29, спектър 1), показват отместване на основните пикове на BE с около 0.4 eV към по-ниските стойности.



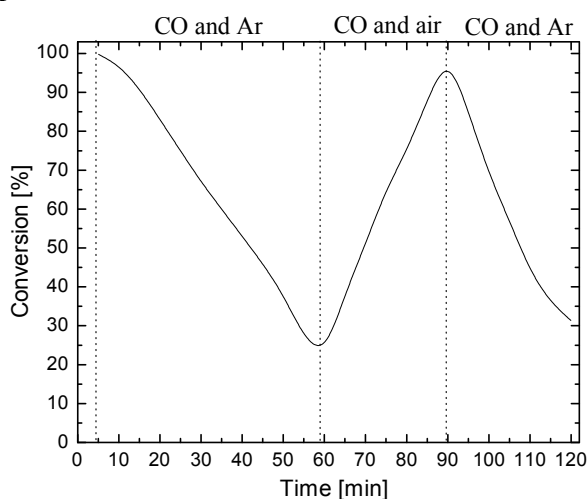
Фиг. 29 XPS – спектри на катализатор Au/TiO₂: 1 - свеж образец, 2 – образец след 30 ч. работа, 3 – образец след проведена TPD.

Фиг. 30 XPS – спектри на катализатор Au/ZrO₂: 1 - свеж образец, 2 – образец след 30 ч. работа.

Това отместване може да бъде приписано на промяна в електронната структура на златото с нарастването на размера на златните нано-кластери, нанесени върху носителя. Тази промяна, по време на работа на катализаторите и при нагряване, е индикация за настъпването на агломерация на нанесеното злато. Едновременно с това се забелязва и намаление на количеството на златните наночастици за единица катализаторна повърхност с около 23% за катализатора Au/ZrO₂ и с около 20% за катализатора Au/TiO₂, най-вероятно също поради агломерация на частиците по време на работата на катализатора. В резултат на това слепване и уголемяване на наноразмерните златни частици, катализаторът променя повърхностните си свойства, което пък съответно понижава и неговата

активност. Този процес на агломериране води до слаба, но необратима дезактивация на катализаторите. Следователно може да се заключи, че втората причина за понижаване на каталитичната активност на златните катализатори е свързана с агломериране на златните частици и изчезване на фината им структура и високата им дисперсност.

За да направим една приблизителна оценка на реактивоспособността на повърхностния кислород на по-активният катализатор - Au/TiO₂, ние проведохме т.нар. деплетивно окисление. При него се изследва зависимостта на скоростта на взаимодействие на CO с повърхностния кислород от катализатора в отсъствие на окислителен агент от газовата фаза. За целта през катализаторния слой беше пропуснат CO в поток от аргон при стайна температура (27°C). Регистрирана бе конверсия от 99 %, която за 1h постепенно се понижи до 22 %. При последващо подаване на въздух в продължение на 30 min бе наблюдавано възстановяване на каталитичната активност. При повторно подаване на смес от CO и Ar понижението на активността на катализатора с времето беше значително по-бързо: за около 30 min конверсията от 99 % се понижи до 31 %. Данните са представени на [Фиг. 31](#) в координати конверсия на CO до CO₂ в зависимост от времето.



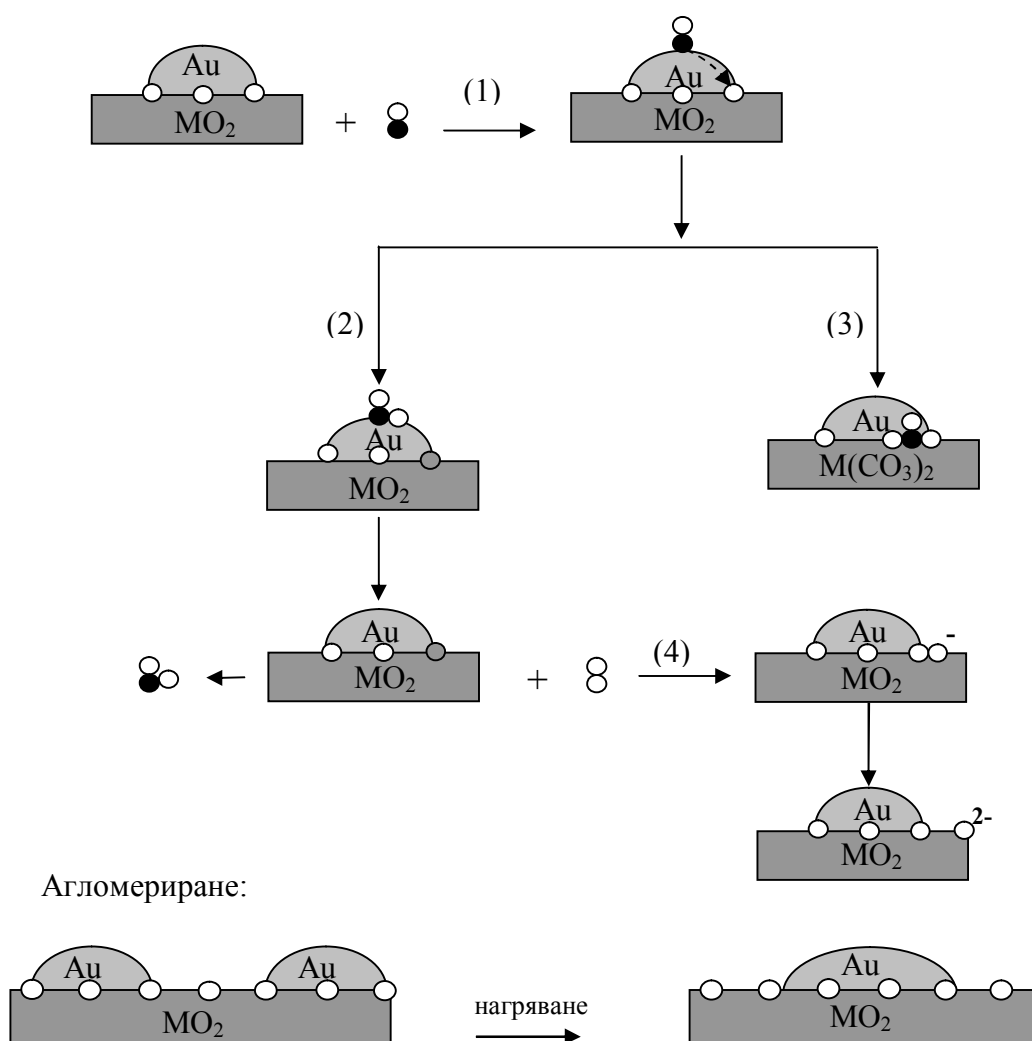
[Фиг. 31](#) Активност на свеж катализатор Au/TiO₂ при т.нар. “деплетивно” окисление.

При подаване на въздух, в който кислородът е в излишък спрямо подаденото количество CO, постепенно обеднената на кислород катализаторна повърхност се насища и се възстановява първоначалната активност. Това възстановяване не е мигновено, а изисква известно време. При повтаряне на същата процедура се

Резултатите от изследванията разкриват, че в отсъствие на окислител CO редуцира частично повърхността на катализатора, като се окислява от собствения решетъчен кислород на дадения оксид и от различни пероксо-групи, образувани по време на калцинацията. В резултат на изчерпване на запасите от повърхностен кислород се наблюдава понижаване в активността, водещо до дезактивиране.

наблюдава по-бързо дезактивиране, което е индикация за непълното възстановяване на първоначалната структура на носителя.

Нискотемпературното каталитично окисление на СО върху злато-нанесените катализатори се осъществява на граничната повърхност между златните частици, от една страна, и оксидния носител - от друга. В резултат на направените изследвания върху двата злато-съдържащи оксидни катализатора, както и от по-ранни наблюдения, могат да се предложат следните модели на реакционен механизъм и механизъм на дезактивация на злато-съдържащите катализатори – [Схема 1](#).



[Схема 1](#) Модел на реакционен механизъм и механизъм на дезактивация причинена от (i) формирането на монослой хемисорбиран СО под формата на повърхностни карбонати и (ii) агломериране. Означения: ● – въглероден атом, ○ – кислороден атом.

Първият етап (1) на предложения механизъм на окисление включва адсорбирането на CO върху златните частици и образуването на междинен комплекс, който съдържа, от една страна, адсорбиран CO под формата на повърхностен карбонил, а от друга - решетъчен кислород от граничната повърхност с оксидния носител. Следва разлагане на комплекса по два алтернативни реакционни пътя. Ако междинният комплекс се разложи, отделяйки реакционния продукт CO₂ (етап (2)) и освободи активния център, то отново може да се осъществи първият етап от процеса. Другата възможност за междинния комплекс (3) е да се превърне в повърхностен карбонат M(CO₃)₂, отложен върху оксидния носител. Последният процес протича с много по-ниска скорост в сравнение със скоростта на окисление на CO (етап (2)), но с времето води до дезактивиране на катализатора. В резултат от реакция (3), количеството решетъчен кислород в граничната повърхност между метала и носителя постепенно намалява поради покриването на повърхността на катализатора с карбонати. Кислородът, постъпващ от газовата фаза, се адсорбира върху кислородните ваканции от повърхността на металния оксид (4), минавайки през няколко окислителни форми (O₂ (g) - O₂⁻ (ads.) - 2O⁻ (ads.) - 2O²⁻ (ads.)) и попълва запасите от повърхностен кислород. През последния етап от предложения механизъм става възстановяване на липсващия кислород в активния център и той може отново да се включи в окислителния процес.

Формирането на карбонати се осъществява само около граничната повърхност на златните частици с оксидния носител, но в резултат от мигрирането на карбонатния йон постепенно се покрива цялата катализаторна повърхност и се блокира достъпа на нов кислород от газовата фаза. Поради образуването на карбонатен слой, златните частици са отделени от носителя, което пречи на формирането на активния комплекс и така води до дезактивиране на катализаторите. Слабо, но затова пък необратимо дезактивиране на златните катализатори настъпва и поради агломерирание на наноразмерните златни частици, извършващо се в процеса на работа на катализаторите и вследствие на нагряване.

IV. Изводи

1. Катализаторите $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ показват много висока активност едновременно в реакциите на разлагане на озон и окисление с озон. Разлагането на озона протича с висока конверсия дори при температури под 0°C , като достига 100% при стайна температура. И двата катализатора запазват активността си с времето.

2. Окислението с озон, вместо с кислород, води до по-висока каталитична активност при по-ниски температури, като променя механизма на реакцията на окисление. Катализаторът $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ показва по-висока активност към разлагане на озон, докато катализаторът $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ притежава по-висока активност към пълното окисление на летливи органични съединения и CO.

3. Високата каталитична активност на $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ се дължи на: (i) наличието на активен и подвижен кислород, получен върху катализаторната повърхност по време на синтеза; (ii) образуването на каталитично-активни комплекси на никел и кобалт във висшата им степен на окисление по време на реакцията на разлагане на озон, които окисляват летливите органични съединения и CO при ниски температури.

4. Получените мезопорьозни и микропорьозни катализатори, съдържащи сребро, са много активни в реакцията на разлагане на озон при стайна температура и не показват тенденция на дезактивиране за дълъг период от време. Тяхната активност се увеличава при повишаване на количеството нанесено сребро, намаляване на киселинността на носителя и добавяне на някои метали. В зависимост от метода на получаване на различните катализатори, конверсията при разлагане на озон при даден катализатор може да се повиши повече от 7 пъти.

5. Най-активният катализатор $5\text{Ag}(\text{Imp})\text{-H}(\text{IE})\text{-MCM-41-50}$, в реакцията на разлагане на озон, показва и висока активност в окислителни реакции с озон на CO и изопропанол. Предложен е механизъм на разлагане на озон, включващ образуването на двете фази от AgO и $\text{Ag}_2\text{O}(\text{O}_x)$, които осигуряват съществуването на няколко пътя за реакцията и не блокират повърхността на катализатора.

6. Установено е, че злато-съдържащите оксидни катализатори Au/TiO_2 и Au/ZrO_2 съдържат едновременно злато в метално и окислено състояние. Катализаторите притежават много висока активност по отношение на каталитичното окисление на CO с кислород при много ниски температури, като

катализаторът Au/TiO₂ е значително по-активен и по-устойчив от катализатора Au/ZrO₂. С времето обаче и двата катализатора показват постепенно намаление на началната си активност.

7. Доказани са две основни причини за дезактивиране на златните катализатори: (i) способността им да адсорбират и натрупват СО под формата на повърхностни карбонати - това дезактивиране е обратимо и след нагриване катализаторите освобождават повърхността си чрез отделяне на СО₂; (ii) нарушаване на фино-дисперсната структура на наноразмерното злато на повърхността на катализаторите, причинено от агломерация на златните частици в процеса на работа на катализаторите и вследствие на нагриване. Получената дезактивация е слаба, но необратима.

8. Предложен е механизъм на окисление на СО, включващ образуването на междинен комплекс между адсорбирания върху златните частици под формата на повърхностен карбонил СО, от една страна, и от друга страна - решетъчен кислород от граничната повърхност. Предложен е механизъм на дезактивация на злато-съдържащите катализатори поради превръщане на междинния комплекс в повърхностен карбонат М(СО₃)₂, отложен върху оксидния носител. Поради акумулацията на карбонатен слой, златните частици се отделят от носителя, което пречи на формирането на активния комплекс, а оттам води и до дезактивиране на катализаторите.

Списък на публикациите, включени в дисертацията

1. P. Konova, A. Naydenov, Cv. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, "Activity and Deactivation of Au/TiO₂ Catalyst in CO oxidation", J. Mol. Catal. A: Chemical, 213 (2004) 235-240.
2. P. Konova, A. Naydenov, T. Tabakova, D. Mehandjiev, "Deactivation of nanosize gold supported on zirconia in CO oxidation", Catal. Commun., 5 (2004) 537-542.
3. N. Kumar, P. Konova, A. Naydenov, T. Heikillä, T. Salmi, D. Murzin, "Synthesis of Novel Ag Modified MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve and Beta Zeolite Catalysts for Ozone Decomposition at Ambient Temperature", Catal. Lett., 98/1 (2004) 57- 60.
4. P. Konova, M. Stoyanova, A. Naydenov, St. Christoskova, D. Mehandjiev, "Catalytic Oxidation of VOCs and CO by Ozone over Alumina Supported Cobalt Oxide", Appl. Catal. A: General, 298 (2006) 109–114.
5. M. Stoyanova, P. Konova, P. Nikolov, A. Naydenov, St. Christoskova, D. Mehandjiev, "Alumina-Supported Nickel Oxide for Ozone Decomposition and Catalytic Ozonation of CO and VOCs", Chem. Eng. J., 122 (2006) 41–46.
6. N. Kumar, P. Konova, A. Naydenov, T. Salmi, D. Yu. Murzin, T. Heikilla, V.-P. Lehto, "Ag-modified H-Beta, H-MCM-41 and SiO₂: Influence of support, acidity and Ag content in ozone decomposition at ambient temperature", Catalysis Today 119 (2007) 342–346.

Списък на участия в конференции

1. P. Konova, A. Naydenov, D. Mehandjiev, "Low-Temperature oxidation of CO over Gold-Containing Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ Catalysts", 7th BCC National Catalysis Conference, Sofia, Bulgaria, 2002.
2. P. Konova, A. Naydenov, M. Stoyanova, St. Christoskova, D. Mehandjiev, "Oxide Catalysts for Ozone Decomposition and Oxidation", 8th BCC National Catalysis Conference, Sofia, Bulgaria, 2003.
3. A. Naydenov, P. Konova, D. Mehandjiev, "Deactivation of Alumina Supported Copper and Cobalt Catalyst", Jubilee scientific conference with international participation, Sofia, Bulgaria, 2003, p. 459.
4. P. Konova, A. Naydenov, D. Mehandjiev, "Elimination of Ozone, CO and VOCs in Waste Gases", Advanced Materials and Technologies, 5th International Summer School-conference, Palanga, 2003, Lithuania, p. 22.

5. P. Konova, A. Naydenov, M. Stoyanova, St. Christoskova, D. Mehandjiev, "Oxide Catalysts for Ozone Decomposition, Oxidation of CO and VOCs in Waste Gases", 13th ICC, Paris, France, 2004.
6. P. Konova, K. Arve, A. Naydenov, N. Kumar, F. Klingstedt, D. Yu. Murzin, "Silver Modified Zeolites and MCM-41 for Ozone Decomposition and HC-SCR of NO_x to N₂ in Waste Gases", 4th International Conference on Environmental Catalysis, Heidelberg, Germany, 2005.
7. P. Konova, A. Naydenov, N. Kumar, T. Salmi, D. Mehandjiev, "Silver modified MCM-41 for Ozone Decomposition, Complete Oxidation of CO and VOCs in Waste Gases", EuropaCat VII, Sofia, Bulgaria, 2005.
8. N. Kumar, P. Konova, A. Naydenov, T. Salmi, D. Murzin, T. Heikillä, V.-P. Lehto, "Ag-Modified H-Beta, H-MCM-41 and SiO₂: Influence of Support, Acidity and Ag Content in Ozone Decomposition at Ambient Temperature", APAC 2005, Cracow, Poland, p. 269.
9. A. Naydenov, P. Konova, N. Kumar, F. Klingstedt, P. Nikolov, D. Mehandjiev, "Ozone Decomposition on an Ag/SiO₂ Catalyst – Kinetics and Comparison of the Effectiveness Diffusion Coefficient Obtained by Experimental Investigation and Model Predictions", EuropaCat VII, Sofia, Bulgaria, 2005.
10. P. Konova, K. Arve, F. Klingstedt, A. Naydenov, N. Kumar, D. Yu. Murzin, "Silver Modified ZSM-5 with Ag/Alumina for HC-SCR of NO_x and CO in Waste Gases", Pisa, Italy, 2005.
11. P. Nikolov, P. Konova, A. Naydenov, D. Mehandjiev, "Catalysts for Ozone Decomposition, Complete Oxidation of CO and VOCs in Waste Gases", APAC 2005, Cracow, Poland, 2006.
12. P. Konova, A. Naydenov, F. Klingstedt, N. Kumar, P. Nikolov, Pen. Nikolov, D. Mehandjiev, "Effect of Synthesis Method on the Catalytic Properties of Silver-Modified Zeolites and MCM-41 for Waste Gases Neutralization", SizeMat, Varna, Bulgaria, 2006.
13. P. Nikolov, P. Konova, "Adsorption Method for Determination of Surface Area", EuropaCat VIII, Turku, Finland, 2007 (poster presentation).
14. P. Konova, A. Naydenov, T. Tabakova, D. Mehandjiev, D. Andreeva, "Mechanism of Deactivation in CO Oxidation over Gold Supported Catalysts", EuropaCat VIII, Turku, Finland, 2007 (oral presentation).