

СТАНОВИЩЕ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен **“доктор”** по: област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика , професионално направление 4.2. Химически науки, научната специалност Неорганична химия

Автор на дисертационния труд: Елица Николова Коленцова – редовен докторант към катедра „Обща химия” при Аграрен университет, гр. Пловдив

Тема на дисертационния труд: *“Нанесени метал- оксидни и оксидни катализатори на СО и летливи органични съединения”*

Рецензент: доц. д-р Стоянка Георгиева Христоскова – ПУ „Паисий Хилендарски“, 4. Природни науки, математика и информатика , професионално направление 4.2. Химически науки, научната специалност Физикохимия, определена за член на научното жури със заповед № РД 16 – 493/04. 2016 от Ректора на АУ.

1. Актуалност на проблема.

Представеният ми за **становище** дисертационен труд е от областта на екологичния катализ – ново направление на хетерогенния катализ и разглежда **актуален** проблем – Синтез на високоефективни оксидни каталитични системи за обезвреждане на газови емисии, съдържащи СО и летливи органични съединения (ЛОС) от производството на формалин с използването на желязо – молибденови катализатори.

Актуалността на дисертационната тема може да се защити със следните аргументи:

- Отпадните газове от формалиновото производство съдържат 1,0 – 1,4% СО; 0,3 – 0,5 об.% диметилов етер (ДМЕ) и в по-ниски концентрации на метанол и формалдехид;

- СО и ЛОС са силно токсични и опасни замърсители на въздуха. Те нанасят сериозни поражения не само на човека, но и на растенията;

- Значителното нарастване на изискванията през последните години към химическите производства, свързани с опазване на околната среда и приемането на европейските норми в нашето екологично законодателство, поставиха задача при формалиновото производство за пълно обезвреждане на СО и ЛОС в газовите емисии;

- Каталитичният метод е един от най-надежните, най-икономичните и перспективни методи за обезвреждане на токсичните съединения в ОГ, който позволява при **подходящи каталитични системи** да се постигне при сравнително “меки” условия ефективна и селективна конверсия на СО и ЛОС до безвредни продукти на пълно окисление.

- Развитието на **нискотемпературното** каталитично окисление на CO и ЛОС е актуален проблем. Доказано е, че по- ниските работни температури се дължат на намаляването на активиращата енергия на каталитичната окислителна реакция, което се дължи на природата на катализатора. Ето защо катализаторът е в центъра на дисертационния труд.

2. Цел, задачи, хипотези и методи на изследване.

Целта на дисертацията, удачно позиционирана веднага след Въведението, е разработване на високоефективни катализатори на базата на нанокмползитни оксидни материали за обезвреждане на CO, диметиллов етер и метанол, съдържащи се в газовите емисии от формалиновото производство.

Научно- изследователските задачи показват, че дисертацията представлява **многоцелево изследване** , включващо:

- * Синтез на няколко групи оксидни системи като:
 - монооксидни системи – CuO_x и MnO_2 ;
 - смесени оксидни системи от вида $\text{CuO} - \text{MnO}_2$, нанесени върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, означени като $\text{Cu} - \text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
 - модифицирани на нанесените оксидни системи с метални оксиди (La_2O_3 и Cr_2O_3). Получените нови каталитични системи са означени съответно като $\text{Cu} - \text{Mn} - \text{La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu} - \text{Mn} - \text{Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
 - модифицирани на $\text{Cu} - \text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с благородни метали Ag и Au, означени като $\text{Au}/\text{Cu} - \text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ag}/\text{Cu} - \text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Коментар относно тези изследвания:

- За синтезирането на посочените каталитични системи са приложени широко използваните **конвенционални** методи като: метод на мокро импрегниране, което осигурява равномерно нанасяне на активната фаза върху носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) с последващо наляване в интервала от 300 – 500°C и метода на **отлагане чрез утаяване** при $\text{Au}/\text{Cu} - \text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ag}/\text{Cu} - \text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;

- Удачно е избран за носител $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Той е най-често използван за носител при синтез на **нанесени** каталитични системи, поради високата му специфична повърхност (до 300 m^2g^{-1});

- Подчертавам, че докторантката е извършила огромна по обем синтезна дейност, която изисква прецизност при спазване на точно определено съотношение между отделните компоненти в активната фаза, контролирано с помощта на ICP – спектрометрия.

* В изпълнение на изследователските задачи е проведено физикохимично охарактеризиране на синтезираните каталитични системи с най-съвременните и достъпни у нас методи като: рентгенофазов анализ, термичен анализ, трансмисионна фотоелектронна спектрометрия (TEM), определяне на текстуралните характеристики с помощта на адсорбционна апаратура NOVA -1200.

Коментар:

-посочените методи са компетентно избрани и приложени при физикохимичното охарактеризиране на синтезираните каталитични системи. Не считам, че тези изследвания са самоцелни. Катализаторите, използвани както за

индустриално производство, така и за екологичен катализ е необходимо да притежават съвкупност от предварително програмирани свойства – обемни, повърхностни, химични, физични, механични и морфологични, както и термична стабилност. Поради тази причина за охарактеризирането на катализаторите в дисертацията са приложени голям брой разнообразни методи, което оценявам високо. Охарактеризирането на катализаторите е много важен етап от процеса на разработване на **нови** катализатори, тяхното производство, дистрибуция и практическо приложение.

*Една от изследователските задачи в дисертацията е да се изследва каталитичната активност на определени представители от всяка група на синтезираните оксидни каталитични системи в реакцията каталитично окисление отделно на СО, ДМЕ и метанол, така и на смес от тези газове. Изследванията са проведени на сложна поточна апаратура, свързана с газ-хроматограф, който анализира състава на газовете на вход и изход от катализаторния слой.

Количесвено каталитичната активност е оценявано по кривите, изразяващи **температурната зависимост** на степента на конверсия на газовете (α), изразена в проценти. Изследвано е влиянието на факторите: атомно съотношение на компонентите в активната фаза на каталитичните системи; процентното съдържание на активната фаза, спрямо общата маса на катализатора, както и температурата на термичната обработка в температурния интервал 300 – 500°C.

3. Представяне на получените резултати.

Резултатите от огромната по обем експериментална работа са представени на 119 фигури, в 17 таблици и 4 схеми. Получените резултати будят интерес, както в приложно, така и в теоретично отношение.

Видно е, че докторантката може да интерпретира опитните резултати и да формулира изводи от тях.

4. Обсъждане на резултатите и използвана литература.

Много добро впечатление прави литературният обзор. Основната част от 160 източника са публикувани през последните години, което показва, че докторантката следи най-новите и актуални изследвания в областта на хетерогенния катализ и в частност на екологичния. Всички литературни източници са цитирани по един и същ начин, като се посочва и заглавието на статиите. Това ми дава основание да считам, че докторантката е ползвала цитираните статии на английски език, което обяснява нейната теоретична и езикова подготовка, както и да използва научно-изследователски подход при планирането на изследванията в дисертацията. В това се изразява и **методичният характер** на приносите.

5. Приноси на дисертационния труд.

Анализирайки критично и обективно резултатите от проведените изследвания, оценявам приносите на дисертационния труд като **научно – приложни**.

Получени са **потвърдителни** факти при модифицирането както с благородни метали Au и Ag, така и с лантан (La) и хром (Cr) на нанесените Cu – Mn/ γ -Al₂O₃ каталитични системи. При точно определено съотношение между основните компоненти на оксидната система модифицирането повишава каталитичната активност. Тези резултати **потвърждават схващането**, че при

модифицирането на индивидуални и смесени оксидни системи се образуват **нови каталитични системи** в резултат на:

- образуване на нови активни центрове;
- образуване на нови химически съединения, които променят електронните свойства на повърхността и в обема на катализатора.

Приносите на дисертацията могат да се отнасят и към “приложения на научните постижения в практиката”. Основание за това ми дава факта, че в резултат на проведените изследвания може да се създаде промишлен катализатор за обезвреждане на газовите смеси от формалиново производство.

6. Публикувани статии и цитирания.

Резултатите от изследванията са оформени в пет статии, като четири от тях са публикувани в международни списания през 2014 и 2015 год.

Докторантката заедно с научните ръководители са участвали с доклади в 11 конференции в страната и чужбина.

Представеният автореферат отразява обективно структурата и съдържанието на дисертационния труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Дисертационният труд на Елица Николова Коленцова е актуален, има научна стойност, а получените резултати са с перспективна практическа значимост за екологичния катализ и за опазване на околната среда.

- Дисертантката е усвоила и приложила разнообразни методи за синтез на оксидни катализатори и тяхното модифициране с цел повишаване на каталитичната им активност и селективност.

- Запознала се е с научните основи и приложение на голям брой експериментални и теоретични методи за изследване на състава, текстурата и морфологията на каталитичните системи, както и електронното състояние на тяхната повърхност – това, което определя каталитичната активност и селективност.

- Изучила е подходите за изследване на каталитичната активност и селективност и ги е използвала на практика при изпълнение на изследователските задачи.

Като имам предвид актуалността, обема и нивото на разработката, научно-приложните и методични приноси, оформянето на дисертационния труд и автореферат считам, че представеният дисертационен труд отговаря на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на Аграрния университет за неговото приложение, което ми дава основание да го оценя **ПОЛОЖИТЕЛНО**.

Позволявам си убедено да предложа на членовете на Научното жури да гласува положително и да присъди на Елица Коленцова образователна и научна степен “**Доктор**” по научната специалност “Неорганична химия”.

Дата: 1.06.2016 г.
гр. Пловдив

ИЗГОТВИЛ

СТАНОВИЩЕТО:
(доц. д-р Ст. Христоскова)