

АГРАРЕН УНИВЕРСИТЕТ ПЛОВДИВ
ФАКУЛТЕТ ПО РАСТИТЕЛНА ЗАЩИТА И АГРОЕКОЛОГИЯ
КАТЕДРА „ОБЩА ХИМИЯ“

Елица Николова Коленцова

***Нанесени метал-оксидни и оксидни
катализатори за окисление на СО и летливи
органични съединения***

**Автореферат
на дисертационен труд, представен за присъждане на научно-
образователна степен „Доктор“
Научна специалност – Неорганична химия
(шифър 01.05.02.)**

Научни ръководители:

Проф. д-н Красимир Иванов

Проф. д-р Татяна Табакова

ПЛОВДИВ

2016

Дисертационния труд е написан на 169 страници и включва 17 таблици и 119 фигури. В списъка на цитираната литература са посочени 160 източника, от които 2 на кирилица и 158 на латиница.

Изследванията са проведени през периода 2013-2016 г., основно в Аграрния университет –Пловдив, както и в ИК при БАН – София.

Дисертационният труд е обсъден и предложен за защита на заседание на катедрения съвет на катедра „Обща химия“ в Аграрния университет – Пловдив (Протокол № 420 от 11.03.2016г.)

Защитата на дисертационния труд ще се състои на2016 г. от часа в зала № на Факултета по растителна защита и агроекология, на Аграрен университет – Пловдив, на заседание на специализираното научно жури, назначено от Ректора на Аграрния университет със заповед №....., в състав:

Рецензии от:

Доц. д-р Силвия Живова Тодорова

Доц. д-р Стефан Василев Кръстев

Становища от:

Проф. дхн Таня Стоянова Христова

Доц. д-р Стоянка Георгиева Христоскова

Проф. дтн Красимир Иванов Иванов

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в библиотеката на Аграрния университет – Пловдив, бул. „Менделеев“ №12.

І. ВЪВЕДЕНИЕ

Основна съставна част от вредните емисии от индустриалните инсталации са СО и летливите органични съединения (ЛОС). Те представляват заплаха за околната среда не само поради токсичния си характер, но в някои случаи и поради възможността за предизвикване на редица странични явления като озониране на въздуха, създаване на смог и др.

Въглеродният оксид често е наричан „тих убиец“, причиняващ смърт или необратими поражения на здравето на десетки хиляди хора годишно. Известно е, че неутрализирането му в токсични емисии и работни помещения е изключително трудна задача поради специфичните му физико-химични свойства. Ниската температура на кипене, малката разтворимост и химическата му инертност не позволяват отстраняването му чрез физична адсорбция или взаимодействие с други реагенти. Единственият известен и приложим начин за решаване на този проблем е каталитичното му окисление до СО₂. От практиката и научната литература са известни голям брой катализатори за окисление на СО при различни условия. Въпреки това е очевидна необходимостта от разработването на нови материали с по-висока каталитична активност, по-дълъг период на работа и по-добра устойчивост на каталитични отрови. Все още не е решен и проблемът с ниско-температурното окисление на СО, особено актуален при средствата за индивидуална защита при пожари и промишлени аварии.

Емисиите на ЛОС се регулират от законодателството на Европейския съюз след 1999 г., когато бе утвърдена „[VOC Solvent Emissions Directive](#)“. През 2005 г. Комисията на ЕС публикува Тематичната стратегия относно замърсяването на въздуха, а през 2006 г. Протоколът от Гьотеборг определи, че максималното ниво на емисиите от ЛОС в страните от ЕС до 2020 г. трябва да се намали почти наполовина в сравнение с базовата 2000 година.

Значителното нарастване на изискванията към химическите производства, свързани с опазването на околната среда и приемането на европейските норми в екологичното законодателство поставиха нови задачи за решаване и пред формалиновото производство. Известно е, че изхвърляните в атмосферата отпадни газове от производството на формалин по желязо-молибденовия метод съдържат 1.0 – 1.4 % СО, 0.3 – 0.5 % ДМЕ и в по-малки количества метанол и формалдехид. Това налага пълното им каталитично изгаряне в допълнителен адиабатичен реактор. Докато проблемът с СО, метанола и формалдехида е сравнително по-лесно решим чрез използването на добре познатите оксидни катализатори на базата на CuO, то стабилната молекула на ДМЕ налага търсенето на нови, по-ефективни катализаторни системи. Масштабното производство на формалин, включително и в България и сложната смес от токсични компоненти с различни физични и химични характеристики насочи избора ни към този процес при оценката на каталитичните характеристики на синтезираните от нас материали.

Каталитичното окисление на ЛОС е един от перспективните методи за тяхното пълно отстраняване, доколкото то протича при много по-ниски температури от тези на съответната им термична деструкция. Общоприето е схващането, че ефективни катализатори за пълното изгаряне на СО и ЛОС са благородните метали (предимно Pt, Pd), но поради високата им цена и чувствителност към редица каталитични отрови интерес представляват и оксидите на редица преходни метали. Установено е, че най-висока активност и селективност по отношение на пълното изгаряне на ЛОС проявяват MnO₂, Cr₂O₃, Co₃O₄ и CuO. Техните каталитични характеристики се подобряват при използването им в нанесено състояние върху различни носители като SiO₂, Al₂O₃, MCM-41, TiO₂, монолити и др. Установено е, че комбинирането на оксидите на преходните метали повишава тяхната каталитична активност и устойчивост по отношение на каталитични отрови. Напоследък се прилагат и

катализатори, които представляват смес от благородни метали и оксиди на преходни метали. Обект на особено внимание и сериозно предизвикателство пред научната общност са златните катализатори поради отличната им активност и селективност за много химични процеси. Това насочи нашето внимание към синтез и изследване на наноразмерни златни катализатори, нанесени върху голям брой смесени оксиди, с очакване за повишаване на каталитичната им активност и стабилност при продължителна работа. Очакваме също с настоящото изследване да бъдат решени и част от дискуссионните въпроси, свързани с важните за практиката процеси на каталитично окисление на СО и ЛОС.

Основната цел на изследването е разработването на високоефективни катализатори на базата на нанокomпозитни метал-оксидни и оксидни материали за обезвреждане на токсични газови емисии от стационарни индустриални инсталации. Основен подход е получаването и физикохимичното охарактеризиране на нови оксидни и модифицирани с благородни метали оксидни катализатори и изпитване на каталитичните им свойства в реален каталитичен процес – обезвреждане на отпадните газове при производството на формалин.

Анализът на състоянието на изследванията върху получаването, охарактеризирането и приложението на катализаторите за пълното окисление на СО и ЛОС позволява да се направят следните изводи:

1. Два вида катализатори (i) метални оксиди (масивни или нанесени) и (ii) нанесени на носител благородни метали, намират приложение при пълното окисление на отпадните газове от индустриалните производства;
2. Основните недостатъци на първия вид катализатори са сравнително ниската ефективност и относително краткия експлоатационен срок;
3. Основните недостатъци на втория вид катализатори са високата им цена и посложната процедура при получаването им.
4. Проблемът с нискотемпературните катализатори за пълно окисление на ЛОС все още е актуален и се нуждае от значителни научни инвестиции.
5. Смесените мед-съдържащи оксидни катализатори и модифицираните с благородни метали мед-съдържащи оксидни катализатори са обект на интензивни научни изследвания и са с голям потенциал за решаване на проблемите с газовите емисии от редица промишлени производства.

Нашият подход за решаване на част от тези проблеми е насочен към създаване на нови каталитични системи с повишена производителност и стабилност на базата на нови нанокomпозитни материали с регулируеми свойства. **Обект на изследване** ще бъдат перспективни системи на основата на нанесени на носител CuO-MnO_2 катализатори, модифицирани с оксиди на Cr , La и някои благородни метали (Ag и Au).

Реализирането на поставената цел изисква решаването на следните конкретни задачи:

1. Синтез на нанесени оксидни катализатори от системата CuO-MnO_2 в целия концентрационен интервал. Оптимизиране на условията за получаване, физико-химично охарактеризиране и изследване на каталитичните им свойства.
2. Синтез на нанесени оксидни катализатори от системата $\text{CuO-(MnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3)$ в целия концентрационен интервал. Физико-химично охарактеризиране и изследване на каталитичните им свойства.

3. Синтез на нанесени оксидни катализатори от системата $\text{SiO}-(\text{MnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)$ в целия концентрационен интервал. Физико-химично охарактеризиране и изследване на каталитичните им свойства.
4. Синтез на модифицирани с благородни метали оксидни катализатори от системата $\text{SiO}-\text{MnO}_2$. Физико-химично охарактеризиране и изследване на каталитичните им свойства.
5. Оценка на възможностите на най-добрите катализаторни образци за практическо приложение при обезвреждане на токсичните компоненти в отпадните газове при производството на формалин по желязо-молибденовия метод.

II. МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНОТО ИЗСЛЕДВАНЕ

В настоящата работа катализаторите са получени по два метода - мокро импрегниране, който осигурява равномерно нанасяне на активната фаза върху носителя и отлагане чрез утаяване.

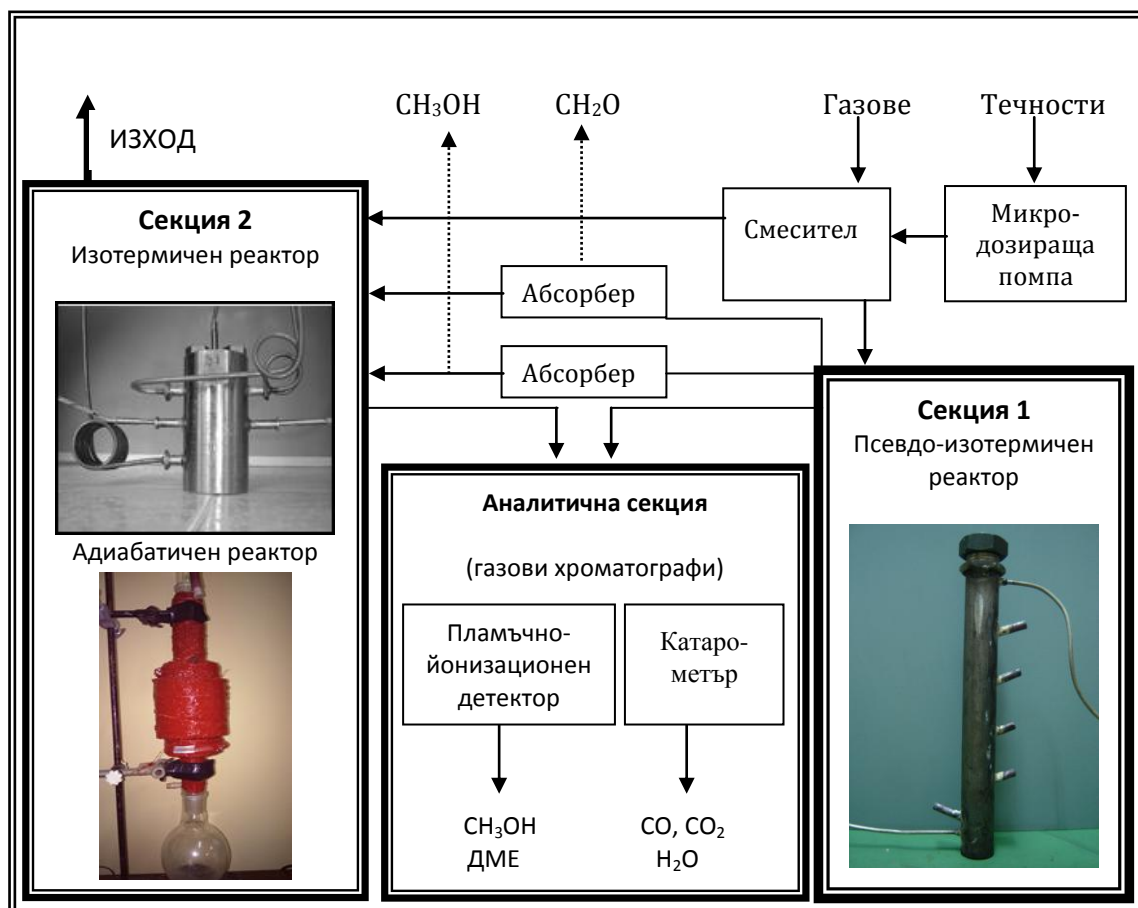
1. Методи за изследване и охарактеризиране на катализаторите

1.1. Методи за определяне на каталитичната активност и селективност

Методите за изследване на каталитичната активност на катализатори в реакции, протичащи в газова фаза са: поточен, поточно-циркуляционен и хроматографски метод. Изборът на метод зависи от целите на изследването, вида на катализатора и каталитичната реакция.

Изборът на метод за оценка на каталитичните характеристики на синтезираните от нас катализаторни образци беше в пряка връзка с основната цел на изследването – получаване на оксидни и модифицирани с благородни метали оксидни катализатори за пълно окисление на СО и ЛОС. Основен обект на изследването бяха отпадните газове при селективното окисление на метанол до формалдехид върху желязо-молибденов катализатор, съдържащи СО, метанол, диметилов етер и формалдехид, превишаващи многократно регламентирани в българското и европейското законодателство норми.

На фиг. 1. е представена схема на конструираната за целта двустепенна апаратура, позволяваща затворен цикъл на работа в съответствие с изискванията за пълното изгаряне на токсичните компоненти, съдържащи се в изследваните газови смеси.



Фиг. 1. Схема на многофункционална апаратура за изследване на оксидни и модифицирани с метали оксидни катализатори.

Конструираната многофункционална апаратура за изследване на оксидните катализатори включва общо три реактора, работещи самостоятелно или в комбинация –

изотермичен (позволяващ изследвания върху кинетиката и механизма на процеса), адиабатичен (за изследвания в дифузионен режим при условия, максимално близки до промишлените) и псевдоизотермичен. Параметрите на процесите могат да се изменят в широки граници, компонентите на реакционната смес могат да се подават в газообразно или течно състояние, а количеството на катализатора може да варира от 0.5 в изотермичния до 60 см³ в псевдоизотермичния реактор. В зависимост от изследвания процес и целите на експеримента могат се използват отделни модули или комбинация от тях.

1.2. Методи за физико-химично охарактеризиране на катализаторите

За охарактеризиране на катализаторните образци са използвани следните методи: прахов рентгеноструктурен анализ, термичен анализ, трансмисионна електронна микроскопия, определяне на текстурните характеристики, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс. Редукционното поведение е изследвано с помощта на температурно-програмирана редукция (ТПР).

ОБРАБОТКА НА ОПИТНИТЕ ДАННИ И АНАЛИЗ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

1. Нанесени Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ катализатори за пълно окисление на CO, метанол и ДМЕ в отпадни газове. Влияние на природата на носителя, състава на активната фаза и термичната обработка

1.1. Получаване на катализаторите и условия на провеждане на експеримента

Немодифицираните Cu-Mn смесени оксидни катализатори са получени по метода мокро импрегниране върху различни носители с фракция 0.6-1.0 mm при изследване на каталитичната активност и селективност или 5.0-5.5 mm при оценка на потенциала на най-добрите образци за практическо приложение. Известно е, че природата на носителя оказва съществено влияние върху структурните, морфологичните и каталитичните свойства на катализаторите, затова за целите на нашето изследване избрахме четири от най-широко използваните в практиката носители – γ -Al₂O₃, силикагел, силикагел тип А и 83% SiO₂/17% γ -Al₂O₃. Преди импрегнирането носителите се наляват в керамична пещ в продължение на 2 часа при температура 500°C. След темперирането им при стайна температура към тях се прибавят предварително приготвените разтвори на меден и манганов нитрат или ацетат с желаното атомно отношение. Носителят остава потопен в разтворите на солите в продължение на 12 часа при температура 80°C. След това импрегнираните проби се сушат и наляват в следната последователност: 12 часа сушене при стайна температура, последвано от нагриване при 120°C в продължение на 10 часа, след което температурата се повишава с 10°C/min до желаното ниво, където се задържа в продължение на 4 часа.

Каталитичните измерванията са проведени на поточна апаратура (фиг. 1) в четириканален изотермичен реактор от неръждаема стомана, съдържащ 1.0 ml катализатор във всеки канал при атмосферно налягане и обемна скорост (GHSV) 10000 h⁻¹.

Въздушният поток (с 40-50% влажност) и CO (с крайна концентрация 2.0%) се подават с помощта на контролери (GFC Mass Controller AABORG, Германия). Метанолът допълнително се разрежда с въздух до получаване на газова смес с крайна концентрация 2.0%. Диметиловият етер (1.0%) се получава в секция 1 чрез дехидратиране на метанол върху γ -Al₂O₃ в тръбен псевдоизотермичен реактор.

Получените газови смеси преминават през катализаторния слой (секция 2) и се анализират на вход и изход от реакторите с помощта на газов хроматограф HP 5890 Series II, оборудван с FID и TCD детектори, колона Porapak Q (за метанол, CO₂ и ДМЕ) и колона MS-5Å (за CO, кислород и азот).

Активността на катализаторите е оценена по степента на конверсия (%) на СО и ЛОС, които са преминали през катализаторния слой, в температурния интервал от 80 до 380 °С.

1.2. Основни фактори, влияещи върху каталитичната активност

Едни от основните фактори, от които зависи активността на оксидите, са природата на носителя, температурата, при която са получени, съотношението на елементите в активната фаза, количеството на активната фаза също има водеща роля по отношение на активността при каталитичното окисление.

1.2.1. Влияние на природата на носителя върху каталитичната активност на нанесените Си-Мн катализатори

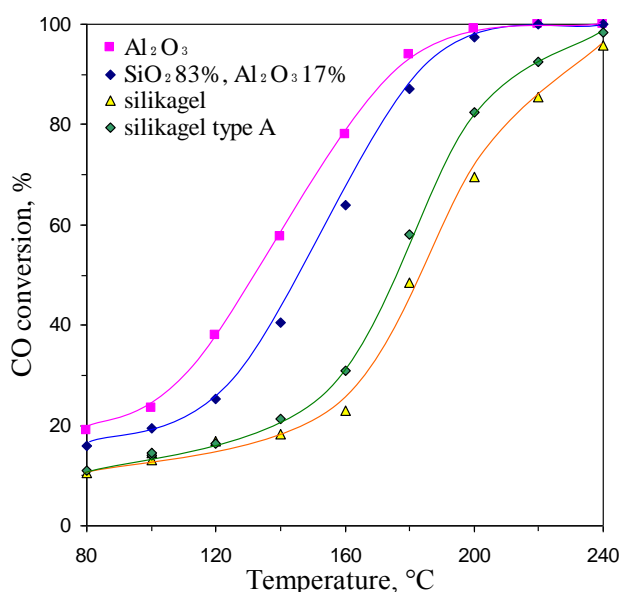
За целите на нашето изследване избрахме носители, които са широко използвани в практиката, но значително се различават по основните си характеристики (Табл. 1.).

Таблица 1. Специфична повърхност, обем на порите и среден диаметър на порите на носителя.

Носител	$S_{\text{ВЕТ}}$ m^2/g	V_{total} cm^3/g	D_{average} nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	219	0.40	7.40
Silicaalumogel SiO_2 83% / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 17%	500	0.40	25.00
Silicagel	450	1.00	10.00
Silicagel type A	720	0.40	2.50

Резултатите за окислението на СО, метанол и ДМЕ върху катализатори с атомно отношение Си/Мн 1:2, получени чрез използване на водни разтвори на нитрати, са представени на фигури 2., 3 и 4. Във всички случаи резултатите показват силна зависимост на каталитична активност от природата на носителя, а единственият продукт на окислителните процеси е CO_2 .

На фиг. 2. са представени резултатите за окислението на СО в зависимост от природата на носителя. Процесът на окисление започва при температури по-ниски от 80°С за всички катализатори, но с повишаването ѝ нарастването на скоростта на реакцията силно зависи от природата на носителя, което позволява да разграничим две ясно оформени групи: (i) катализатори, нанесени на чист силикагел и (ii) катализатори,

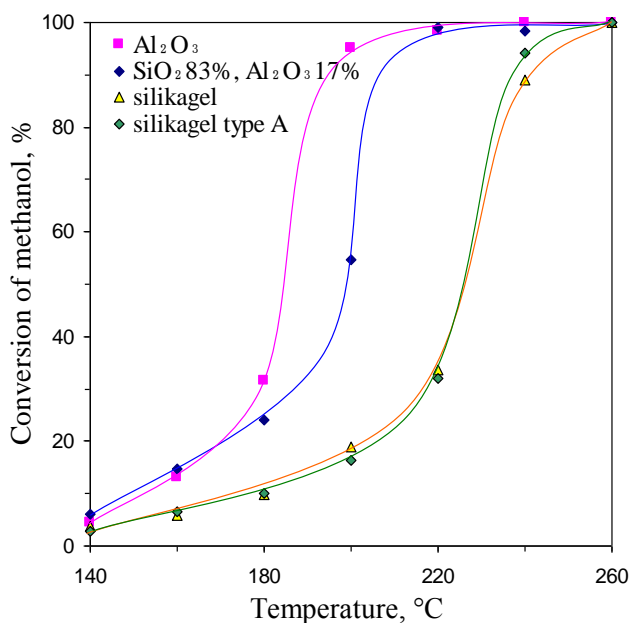


нанесени на носители, съдържащи диалуминиев триоксид. Трябва да се отбележи, че носителите на основата на SiO_2 се различават значително в основните си характеристики, но активността на катализаторите е почти същата. Това се наблюдава и при носителите, съдържащи алуминиев оксид.

Фиг. 2. Влияние на природата на носителя при окисление на СО върху Си-Мн катализатори с атомно отношение Си/Мн 1:2. Активна фаза $10 \pm 0.5\%$, температура на накаляване 450°С.

Тази тенденция е още по-ясно изразена при окислението на метанол и диметил етер (фиг. 3. и 4.), въпреки че активността на всички катализатори е значително по-ниска.

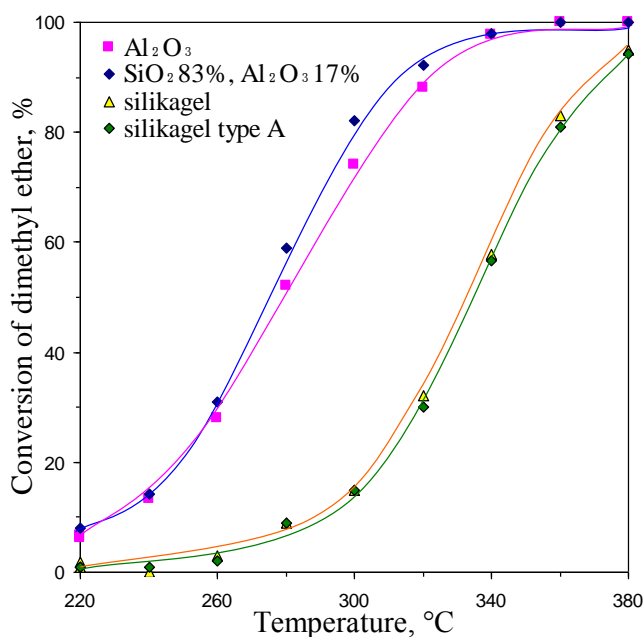
Окислението на метанола започва при около 120°C и пълно окисление се постига



при температура 220°C за носителите, съдържащи Al₂O₃ и 240°C за носителите, съдържащи SiO₂. За (CH₃)₂O тези температури са много по-високи. Окислението започва при температури около 200°C и пълно окисление се постига при 340°C за носителите, съдържащи диалуминиев триоксид и 400°C за тези, съдържащи силициев диоксид.

Фиг. 3. Влияние на природата на носителя при окисление на CH₃OH върху Cu-Mn катализатор с атомно отношение Cu/Mn 1:2. Активна фаза 10 ± 0.5%, температура на наляване 450°C.

На базата на резултатите, представени по-горе може да се заключи, че природата на носителя има доминираща роля за получаването на активни Cu/Mn катализатори за



окисление на СО и летливи органични съединения (ЛОС). Модифицирането на силикагел с алуминиев оксид увеличава значително активността за пълно окисление на всички изследвани съединения. Очевидно най-подходящият носител е чист γ-Al₂O₃, поради това е избран като носител за получаването на нанесени Cu/Mn катализатори при следващите ни изследвания.

Фиг. 4. Влияние на природата на носителя при окисление на ДМЕ върху Cu-Mn катализатор с атомно отношение Cu/Mn 1:2. Активна фаза 10 ± 0.5%, температура на наляване 450°C.

1.2.2. Влияние на атомното отношение Cu/Mn в активната фаза върху каталитичната активност на нанесените Cu-Mn/γ-Al₂O₃ катализатори

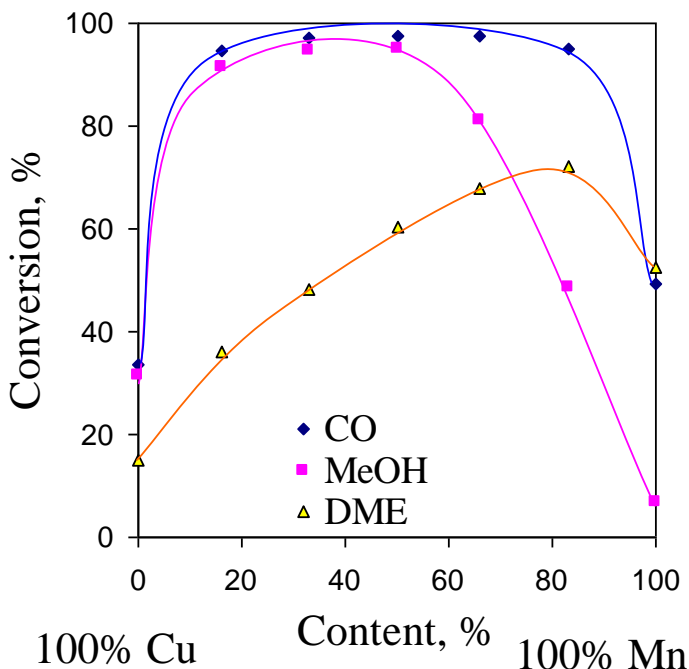
Резултатите от окислението на СО, CH₃OH и (CH₃)₂O върху Cu-Mn/γ-Al₂O₃ катализатор с атомно отношение Cu/Mn = 1:2, представени на фиг. 2., 3. и 4., потвърдиха установената от много изследователи висока активност на образците с този състав при окислението на СО. Що се отнася до окислението на метанола, активността е също висока, като пълно окисление се постига при 200°C. Окисление на ДМЕ се

наблюдава само при температури над 200°C и пълно окисление се постига при температури над 340°C. Очевидно е, че този състав на Cu-Mn катализатор е подходящ за пълно окисление на CO и метанол, но активността му е сравнително ниска по отношение на пълното окисление на диметил етер. За да намерим оптималния състав на каталитичната система Cu-Mn за едновременно окисление на всички токсични компоненти в отпадните газове от производството на формалдехид, изследвахме влиянието на атомното отношение Cu/Mn в активната фаза по отношение на каталитичната активност.

На фиг. 5. са представени резултатите от окислението на CO, метанол и ДМЕ на проби с различно атомно отношение Cu-Mn при избрани температури.

Безспорно е, че еднокомпонентните оксиди са по-слабо активни от смесените оксиди като катализатори по отношение на трите изследвани съединения. Очевидно е, че синергичният ефект между медния и мангановия оксид води до съществено повишаване на активността. Този ефект силно зависи от състава на катализатора и от природата на окисляваното съединение. Добавянето на малко количество манганов оксид към чист меден оксид води до рязко увеличаване на активността по отношение на окислението на CO. Тази висока активност се запазва за всички смесени образци и значително намалява само за чистия манганов оксид. Нещо повече, изразен синергичен ефект се наблюдава и при окислението на метанол. В този случай по-активният от двата чисти оксиди е медният оксид. Докато в първия случай влиянието на атомното отношение Cu-Mn е слабо изразено в почти целия концентрационен интервал, при окислението на метанол пробите, богати на меден оксид, показват значително по-висока активност. Обратно, при окислението на ДМЕ по-висока активност проявяват образците, богати на манганов оксид.

Резултатите, представени на фиг. 5. показват, че за окислението на газова смеси, съдържащи CO и MeOH, най-подходящи са катализатори, съдържащи 50-80% мед в



активната фаза, като пълно окисление се постига при температури под 200°C. Въпреки това за пълно окисление на смеси, съдържащи и трите компонента, катализаторите с такъв състав изискват значително по-високи температури. В този случай по-подходящи са образци с ниско съдържание на мед (до 20%), при които пълно окисление на всички компоненти е възможно при температури под 350°C.

Фиг. 5. Влияние на атомното отношение Cu/Mn върху окислението на CO, CH₃OH и ДМЕ ($T_{CO} = 180^{\circ}C$, $T_{MeOH} = 180^{\circ}C$, $T_{DME} = 280^{\circ}C$).

Представените резултати позволяват да се заключи, че по отношение състава на активната фаза на нанесени Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ катализатори има две области, представляващи интерес при пълното окисление на CO и ЛОС: образци с високо съдържание на мед (атомно отношение Cu/Mn около 2:1) за окисление на CO и метанол и образци с високо съдържание на манган (атомно отношение Cu/Mn около 1:5) за

окисление на ДМЕ. Това ни даде основание да изберем като база за следващите ни изследвания катализаторни образци с такъв състав.

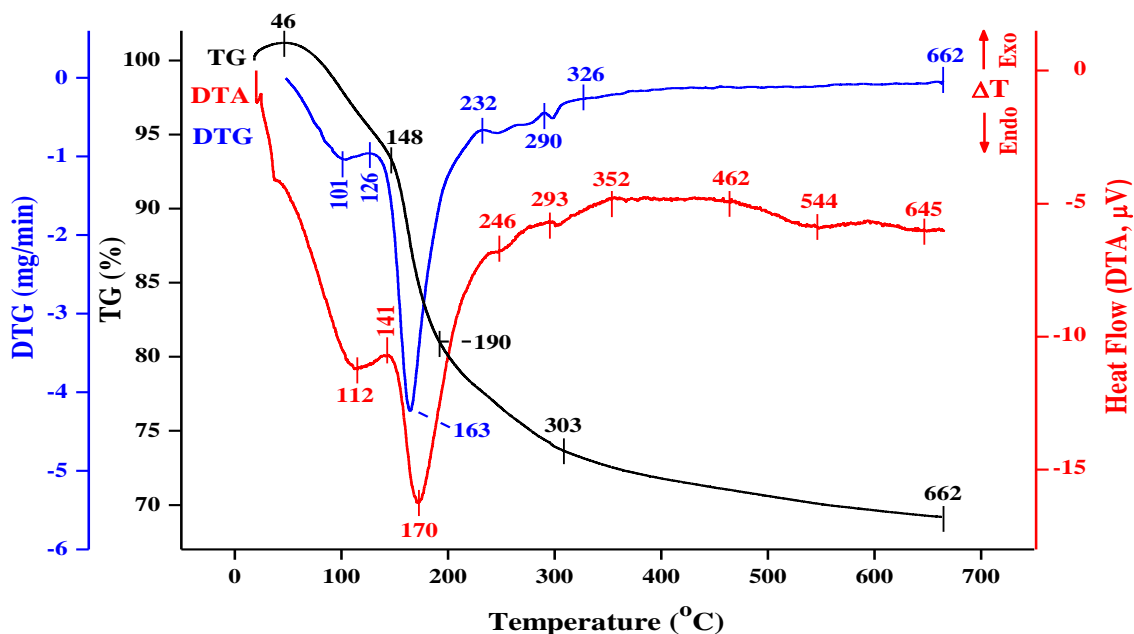
Както се вижда от представените в таблица 2. данни за образци с този състав (атомно отношение Cu/Mn 2:1 и 1:5) специфичната повърхност, обемът на порите и средният диаметър на порите са почти идентични, което означава, че разликата в каталитичната активност не е свързана с различия в текстурните характеристики на катализаторите.

Таблица 2. Специфична повърхност, обем на порите и среден диаметър на порите на носителя и някои катализатори.

Съединение	S_{BET} m^2/g	V_{total} cm^3/g	D_{average} nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	219	0.40	7.40
Cu/Mn 2:1	153	0.25	6.50
Cu/Mn 1:5	152	0.26	5.80

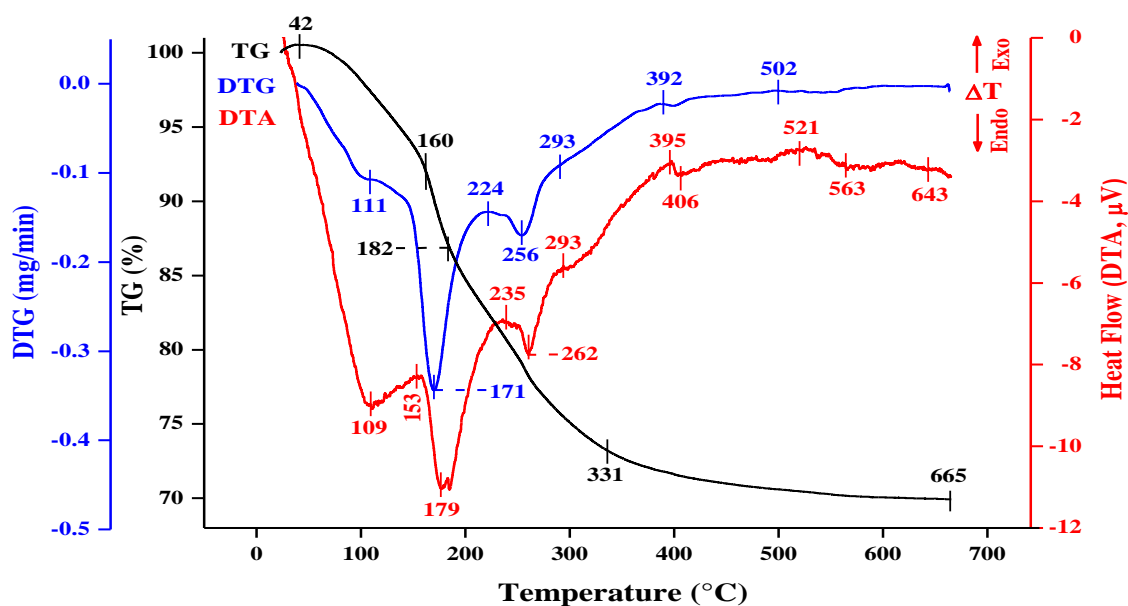
1.2.3. Влияние на температурата на термичната обработка върху каталитичната активност на нанесените Cu-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатори

Освен подбора на носител и подходящо атомното отношение Cu/Mn в активната фаза важен етап при получаването на оксидните катализатори, влияещ върху каталитичните им свойства, е температурата на термичната им обработка. За това е извършен термичен анализ на образците с атомно отношение 2:1 и 1:5, резултатите от който са представени на фигури 6. и 7.



Фиг. 6. Термичен анализ на Cu-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор с атомно отношение Cu/Mn 2:1.

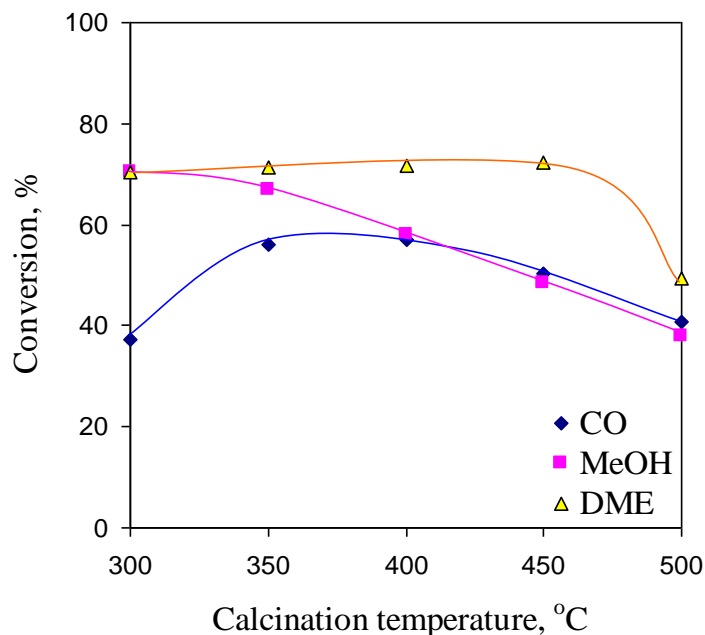
Както се вижда от графиките след дехидратиране на образците следват два ясно изразени ендотермични ефекти, свързани с разлагането на нитратите на медта и мангана. Основните твърдофазни процеси протичат при температури до 300°C на практика обаче катализаторите работят при по-високи температури в реактора, поради това сме изследвали влиянието на температурата на термичната обработка върху каталитичната активност.



Фиг. 7. Термичен анализ на $Cu-Mn/\gamma-Al_2O_3$ катализатор с атомно отношение Cu/Mn 1:5.

Тъй като процесите на окисление обикновено се провеждат в температурния интервал $300-500^\circ C$ извършихме нашите експерименти в тези температурни граници, като използвахме базовите образци с атомно отношение Cu/Mn 1:5 (фиг. 8) и 2:1 (фиг. 9).

Резултатите показват обща тенденция на намаляване на активността с увеличаване на температурата на термичната обработка. Тази обща тенденция обаче съдържа специфични характеристики в зависимост от състава на катализатора и естеството на



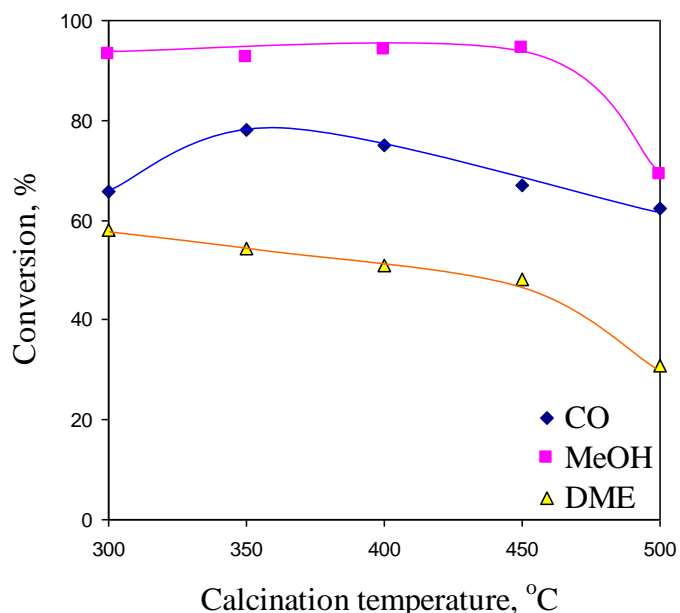
окислявания газ. В пробата, състояща се предимно от манган (Cu/Mn атомно отношение 1:5), степента на окисление на ДМЕ остава постоянна до $450^\circ C$, докато при окислението на метанола е налице тенденция на намаляване на активността.

Фиг. 8. Влияние на термичната обработка на $Cu-Mn/\gamma-Al_2O_3$ катализатори с атомно отношение Cu/Mn 1:5 върху каталитичната активност при окисление на CO , CH_3OH и ДМЕ ($T_{CO} = 140^\circ C$, $T_{MeOH} = 180^\circ C$, $T_{DME} = 280^\circ C$).

В катализаторите, състоящи се главно от мед (Cu/Mn атомно отношение 2:1), се наблюдава обратната тенденция - температурата на термичната обработка в обхвата от $300-450^\circ C$ практически не влияе върху окислението на $MeOH$, докато при окислението

на ДМЕ е налице тенденция на лек спад. Може да се заключи, че в този температурен интервал съставът на катализатора има доминираща роля.

При температура на наляване над 450°C обаче степента на окисление и на двата компонента намалява значително, вероятно поради агломерация на частиците, намаляване на специфичната повърхност и частичната кристализация на Cu-Mn шпинел.



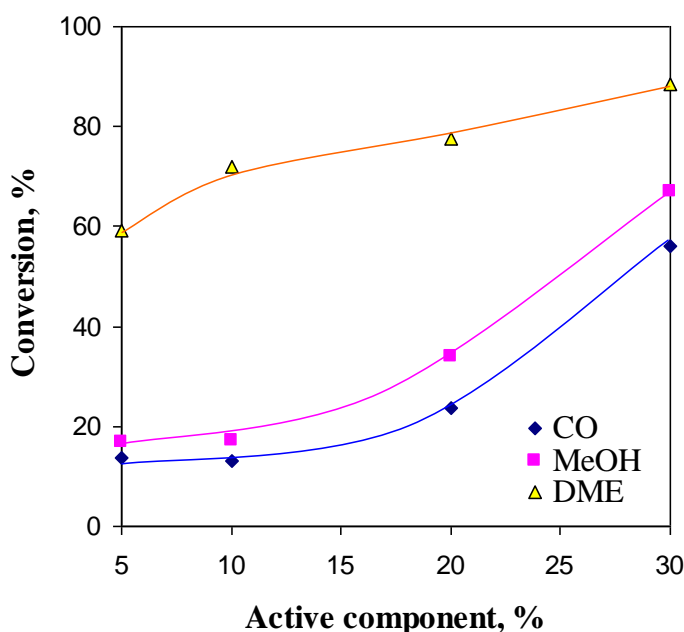
Представените резултати ни дават основание да приемем, че най-подходящата температура за термична обработка на катализаторите от системата мед-манган е 450°C, при която всички процеси на формиране на активната фаза са приключили.

Фиг. 9. Влияние на термичната обработка на Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ катализатори с атомно отношение Cu/Mn 2:1 върху каталитичната активност при окисление на CO, CH₃OH и ДМЕ ($T_{CO} = 140^\circ\text{C}$, $T_{MeOH} = 180^\circ\text{C}$, $T_{DME} = 280^\circ\text{C}$).

1.2.4. Влияние на съдържанието на активната фаза върху каталитичната активност на нанесените Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ катализатори

Друг фактор, който сме изследвали, е влиянието на количеството на активната фаза върху каталитичната активност по отношение окислението на CO, CH₃OH и ДМЕ върху Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ с атомно отношение Cu/Mn 2:1 и 1:5.

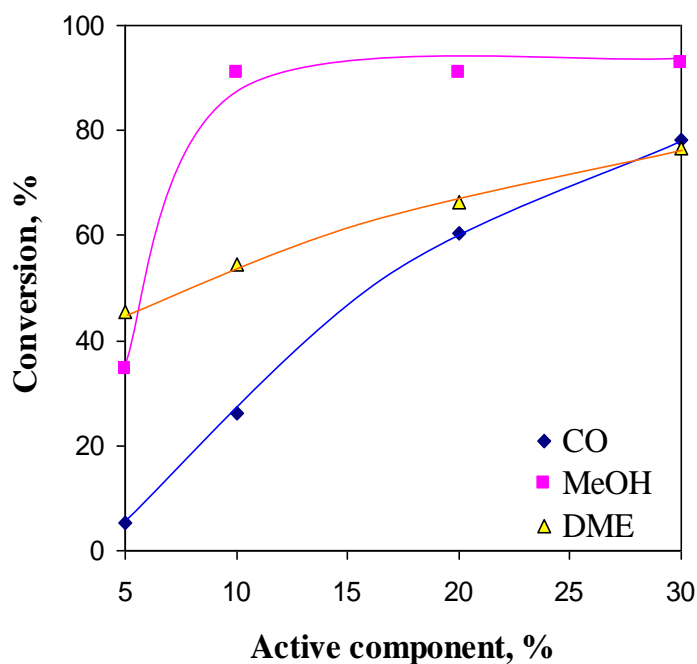
Резултатите показват силна зависимост на каталитичната активност от съдържанието на активната фаза. Получените резултати от окислителната реакция за



CO (фиг. 10., атомно отношение Cu/Mn 1:5) показват, че катализаторите се различават съществено по своята активност. Най-активен е катализаторът със съдържание на активна фаза 30 тегл.%, докато този с 5 тегл.% нанесена активна фаза е с най-ниска активност. При CH₃OH и ДМЕ се наблюдава същият ред на активност.

Фиг. 10. Влияние на съдържанието на активната фаза в Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ катализатор с атомно отношение Cu/Mn 1:5 върху каталитичната активност при окисление на CO, CH₃OH и ДМЕ ($T_{CO} = 140^\circ\text{C}$, $T_{MeOH} = 180^\circ\text{C}$, $T_{DME} = 300^\circ\text{C}$).

На фиг. 11. е представено влиянието на количеството на активната фаза върху каталитичната активност при окисление на CO, CH₃OH и ДМЕ върху Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ с атомно отношение Cu/Mn 2:1.



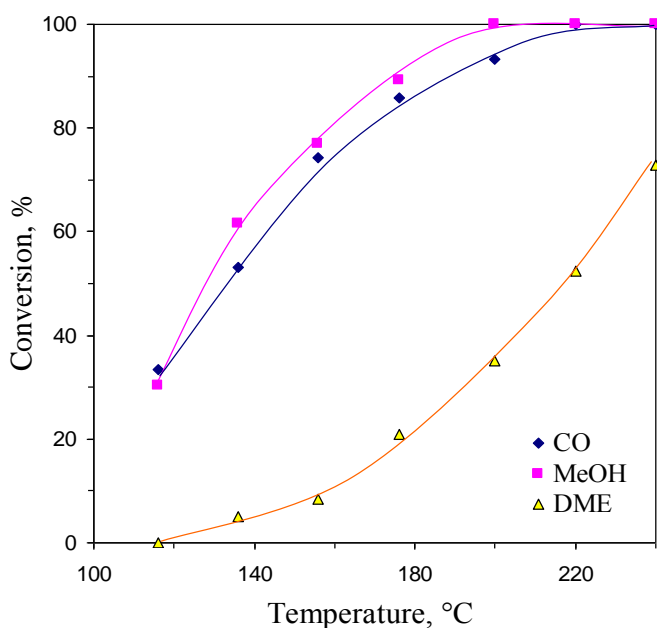
Вижда се, че увеличаването на активната фаза драстично повишава активността за окисление на CO, докато активността по отношение окислението на ДМЕ нараства незначително. При окислението на метанола активността се увеличава рязко с нарастване на активната фаза до 10 тегл.%, след което остава непроменена.

Фиг. 11. Влияние на съдържанието на активната фаза в Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ катализатор с атомно отношение Cu/Mn 2:1 върху каталитичната активност при окисление на CO, CH₃OH и ДМЕ ($T_{CO}= 140^{\circ}C$, $T_{MeOH}= 180^{\circ}C$, $T_{DME}= 300^{\circ}C$).

Представените резултати за каталитичната активност предполагат добър потенциал на смесените мед-манганови катализатори за успешното им използване в процеси на пълно окисление на CO и ЛОС. За да проверим това предположение проведохме експеримент при условия, максимално близки до промишлените при почистването на отпадните газове от производството на формалин.

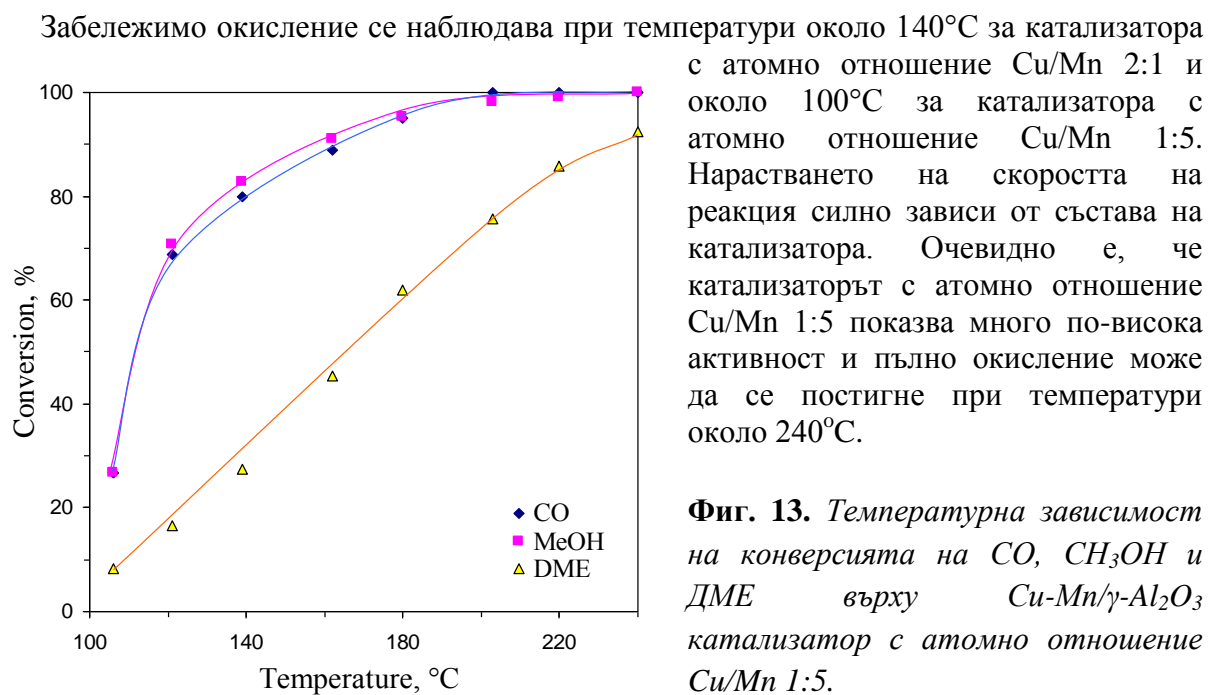
Синтезирани са две проби с атомно отношение Cu/Mn 2:1 и 1:5. Получените резултатите за каталитична активност са представени на фигури 12. и 13.

Резултати потвърждават очакванията за висока активност на смесените проби по отношение окислението на CO и метанол. Процесът на окисление започва при



температури, по-ниски от 100°C и за двата катализатора и пълно окисление се постига при температура около 200°C за окислението на метанол и 220°C за окислението на CO. Резултатите от окислението на ДМЕ показват, че катализаторите се различават съществено по тяхната активност.

Фиг. 12. Температурна зависимост на конверсията на CO, CH₃OH и ДМЕ върху Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ катализатор с атомно отношение Cu/Mn 2:1.

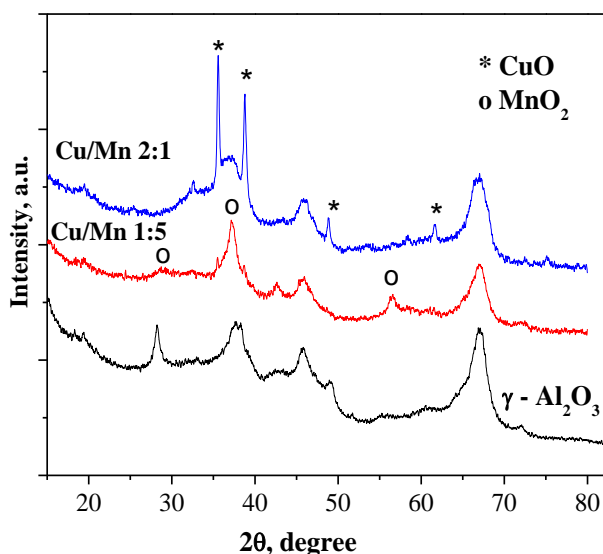


2. Нанесени Cu-Mn/γ-Al₂O₃ катализатори за пълно окисление на отпадни газове. Охарактеризиране на катализаторите

За да изясним причините за каталитичното поведение на синтезираните образци и да направим оценка на възможността за практическото им приложение за каталитично почистване на отпадните газове при производството на формалин, сме използвали широк набор от инструментални методи за анализ, който включва: термичен анализ, XRD, TPR, HRTEM, EPR. Определени са също текстурните характеристики на носителя и на избрани образци.

2.1. Прахов рентгеноструктурен анализ

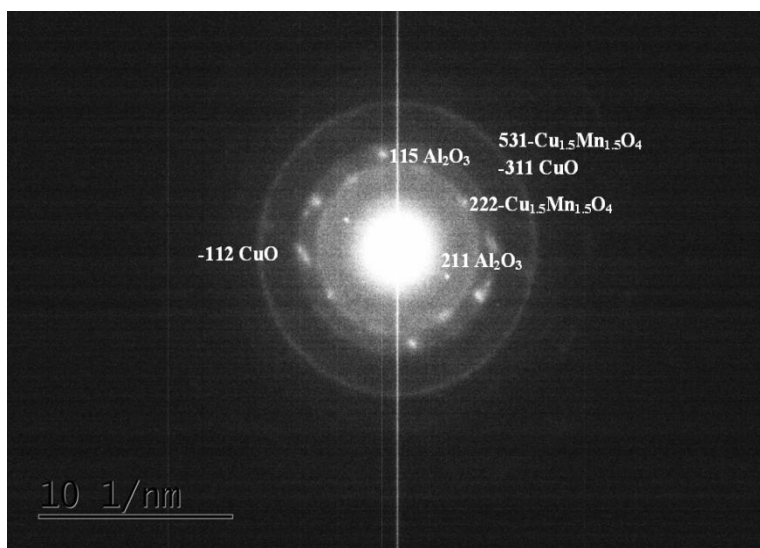
Резултатите от рентгеноструктурния анализ на катализаторите и носителя са представени на фиг. 14. Дифракционните линии на γ-Al₂O₃ са ясно идентифицирани в дифрактограмите на всички проби. В рентгеновата дифрактограмата на катализатора с атомно отношение Cu/Mn 2:1 се наблюдават характерните за CuO рефлексии при 2θ = 35.6, 38.8, 48.6 и 61.8 (отбелязани с *, JCPDS 02-1040). Анализът на профила на дифракционните линии разкрива формирането на меднооксидна фаза с висока степен на кристалност. На базата на уширенията на линиите при 2θ = 35.6 и 38.8 е изчислен среден размер на частиците от около 30 nm.



В образца Cu/Mn 1:5 въпреки силното доминиране на алуминиевия оксид, са забелязани и някои характерни за MnO₂ рефлексии (отбелязани с о, JCPDS 24-0735). Ширината на пиковете показва наличие на не добре изкристализирал MnO₂. Изчислен е среден размер на частиците около 10 nm. Тази слабо кристална структура на мангановия оксид може да съдържа структурни дефекти, по-специално кислородни ваканции, водещи до добри резултати при окислението на ЛОС. Линиите със слаб интензитет при 2 θ = 35.9 и 43.0 съответстват на рефлексии на шпинелна фаза със състав Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ (JCPDS 70-262). Останалите линии обаче се припокриват с тези на MnO₂.

2.2. Трансмисионна електронна микроскопия

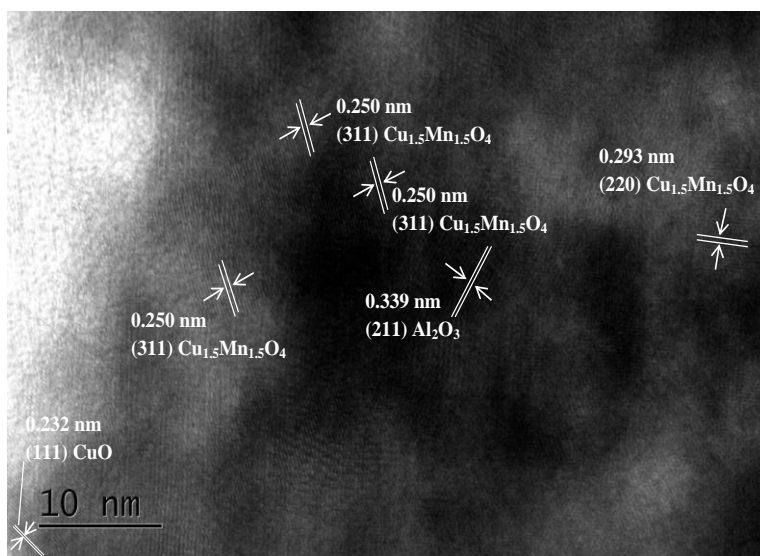
С цел детайлна идентификация на фазите са анализирани електроннодифракционните данни от избрана област на картини (SAED), получени чрез трансмисионната електронна микроскопия (ТЕМ). В дифракционната картина на образец Cu/Mn 2:1 се



наблюдават рефлексии, доказващи формирането на шпинелна фаза Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ (Фиг. 15.). Потвърждава се и наличието на самостоятелна фаза от CuO в съгласие с данните от XRD анализ.

Фиг. 15. Електронно-дифракционна картина на образец Cu/Mn 2:1.

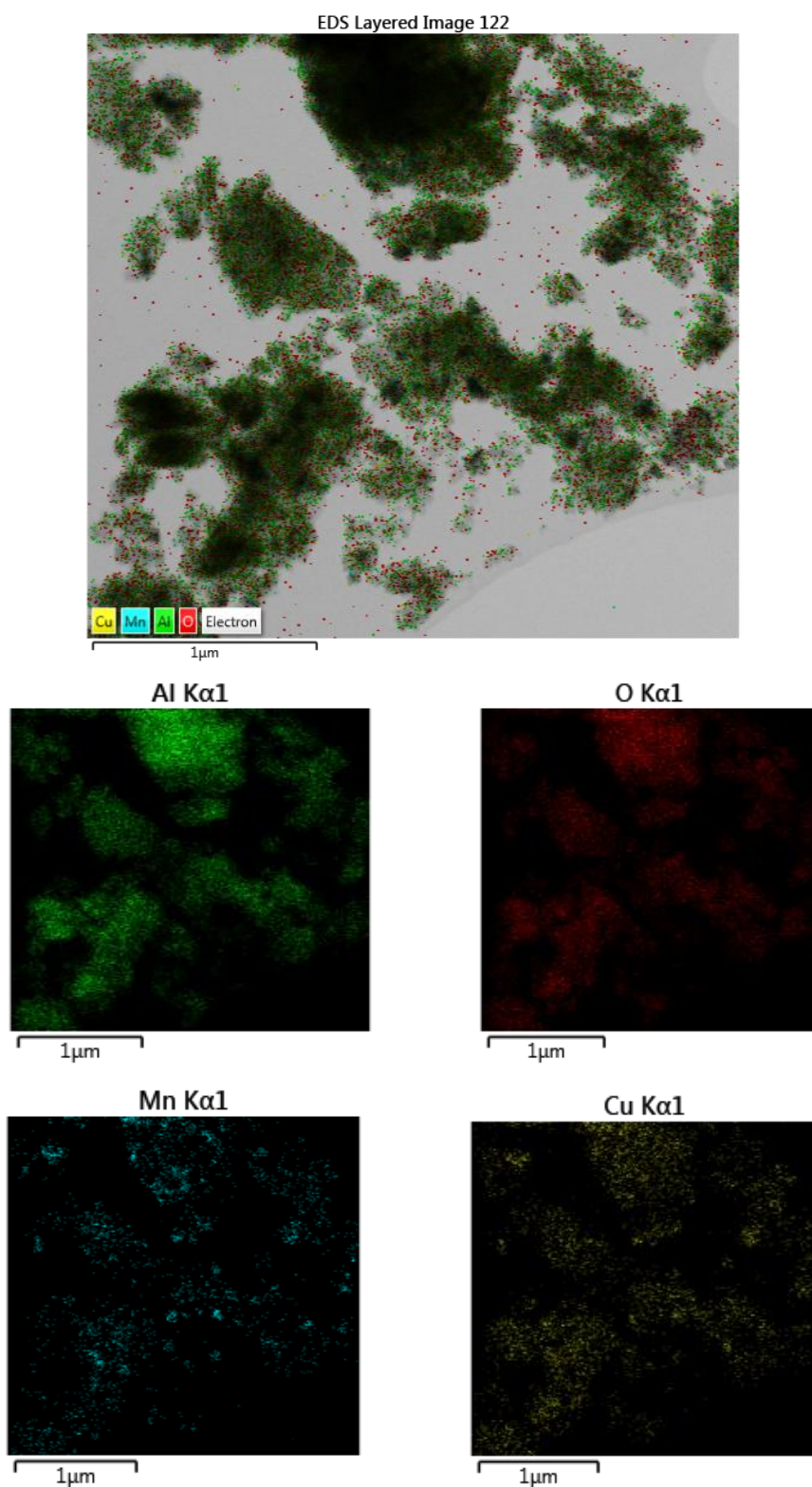
Наблюдавани са и микроструктурни детайли на ниво елементарна клетка чрез заснемане на образи на високо разделяне (HREM). На фиг. 16. са показани измерените



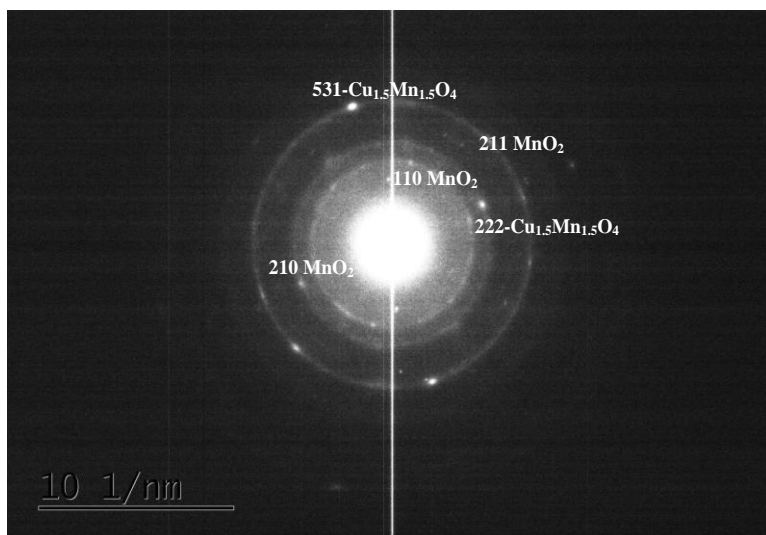
междуплоскостни разстояния от 0.250 и 0.293 nm, които съответстват на равнини (311) и (220) на Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄, и разстоянието от 0.232 nm, съответстващо на равнина (111) на CuO.

Фиг. 16. Електронно-микроскопска снимка на високо разделяне на образец Cu/Mn 2:1.

С помощта на енергийно-дисперсионна спектроскопия е получена и информация за статистическото разпределение на елементите в изследваните материали. Показаните във фиг. 17. резултати разкриват висока хомогенност на синтезирания материал и равномерно разпределение на медните и манганови йони по повърхността на носителя.

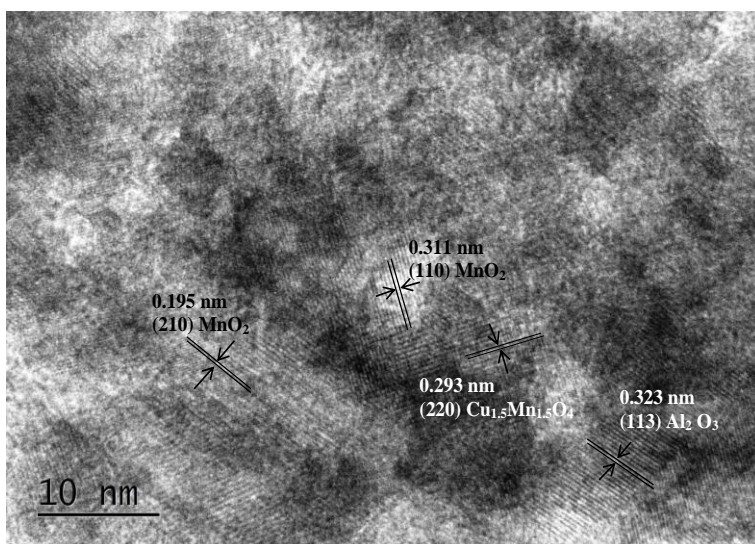


Фиг. 17. Композиционни карти, показващи статистическото разпределение на елементите в образец Cu/Mn 2:1.



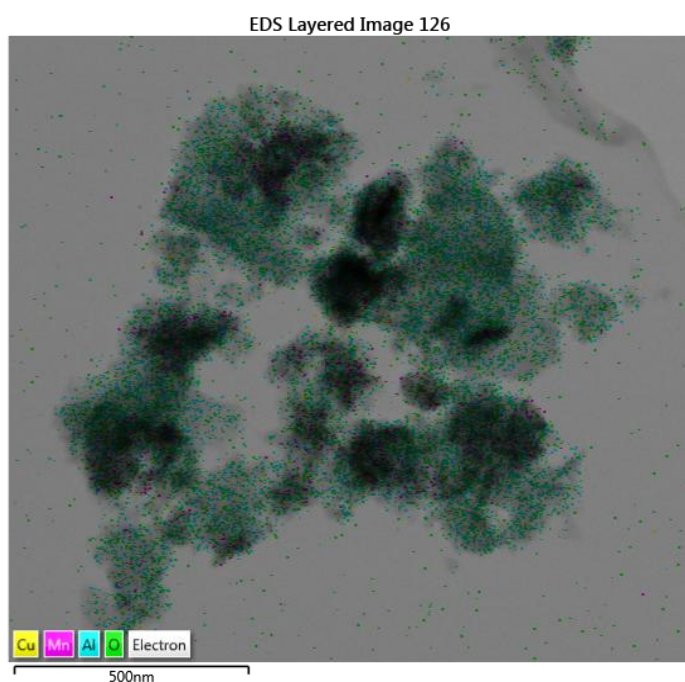
Проведените електронно-микроскопски изследвания на образец с атомно отношение Cu/Mn 1:5 потвърждават формирането на шпинелна фаза $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Фиг. 18.) и в този материал. Наблюдавани са и рефлексии, дължащи се на отделната фаза от MnO_2 в съгласие с данните от XRD анализ.

Фиг. 18. Електронно-дифракционна картина на образец Cu/Mn 1:5.

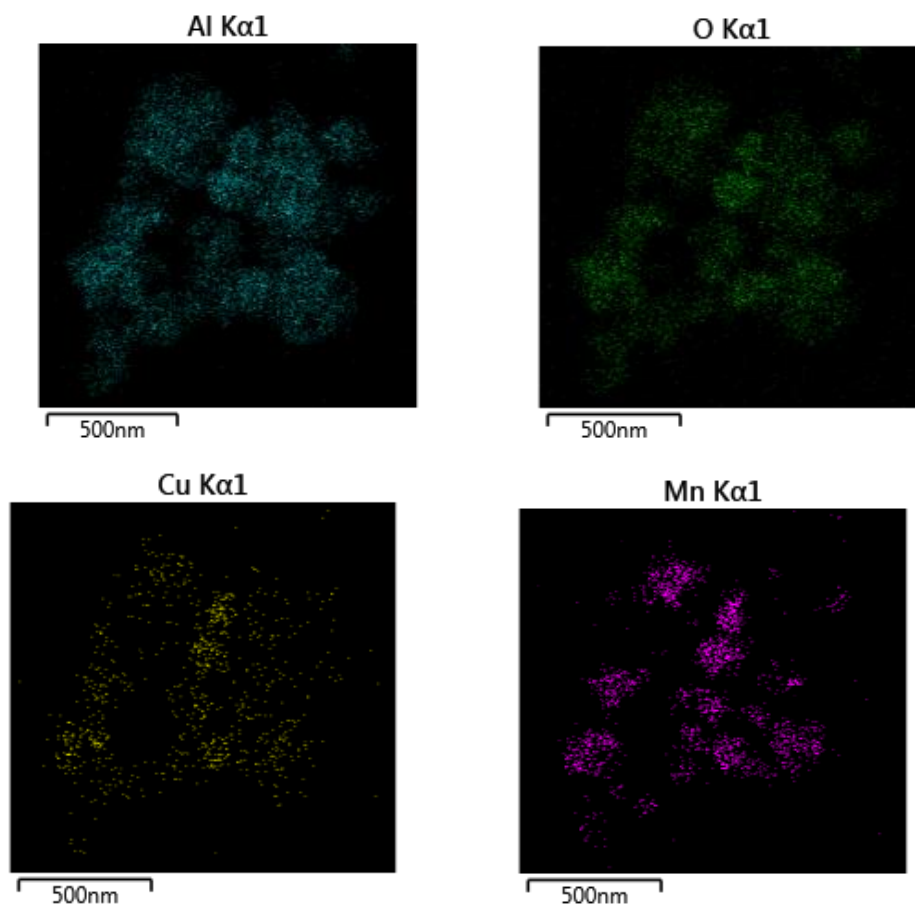


В заснетите образи на високо разделяне (фиг. 19.) са измерени следните между-плоскостни разстояния: 0.293 нм, съответстващо на равнина (220) на $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 0.195 и 0.311 нм, които съответстват на равнини (210) и (110) на MnO_2 .

Фиг. 19. Електронно-микроскопска снимка на високо разделяне на образец Cu-Mn 1:5.



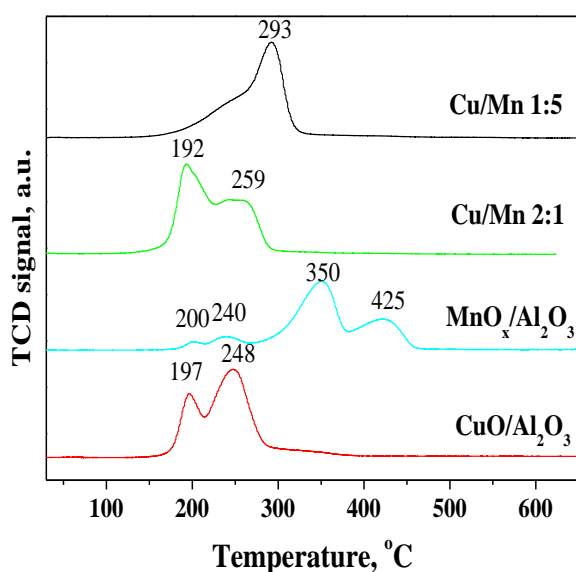
Висока хомогенност и равномерно разпределение на медните и манганови йони по повърхността на алуминиевия оксид е наблюдавана и за образца Cu/Mn 1:5 (Фиг. 20.).



Фиг. 20. Композиционни карти, показващи статистическото разпределение на елементите в образец Cu/Mn 1:5.

2.3. Температурно-програмирана редукция

Редукционното поведение на катализаторите е изследвано с помощта на H_2 -ТПР измервания. ТПР профилите на смесените Cu-Mn образци с атомно отношение 2:1 и 1:5, както и тези на монокомпонентните нанесени CuO и MnO_x за сравнение са показани на фиг. 21. Профилът на изследвания от нас CuO/ Al_2O_3 е дву-степенен с температурни максимуми при 197 и 248°C. Комплексният характер на спектъра може да бъде обяснен с присъствието на меднооксидни частици с различен размер или с последователна редукция на CuO, т.е. $CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu$. Значителното изместване на T_{max} към по-ниска температура в сравнение с тази за обемен CuO е ясна индикация за наличие на високодисперсни частици от CuO нанесени на Al_2O_3 .



Фиг. 21. ТПР профили на изследваните образци.

Редукционният пик на Cu-Mn образец с атомно отношение 2:1 също се състои от два компонента (T_{\max} при 192 и 259°C). Основна разлика с образеца CuO/Al₂O₃ е значително по-високата интензивност на нискотемпературният компонент. Той може да бъде свързан с редуцирането на самостоятелната фаза от CuO, чието присъствие е потвърдено от рентгеноструктурния анализ и електроннодифракционните данни. Повишеният интензитет на нискотемпературния компонент в профила на Cu-Mn образец с атомно отношение 2:1 показва наличие на повече високодисперсни частици CuO в сравнение с чистия CuO/Al₂O₃. Именно с формирането на тези меднооксидни частици в смесения образец може да се обясни и по-високата каталитична активност. Високотемпературният компонент може да бъде свързан с редуцирането на мангановооксидни форми. Чрез рентгеноструктурния анализ не беше регистрирана самостоятелна фаза на MnO_x. Експерименталните доказателства от електронномикроскопските изследвания за наличието на Cu-Mn шпинелна фаза позволяват високотемпературният компонент при T_{\max} 259°C да бъде свързан с редуцирането на тази фаза.

Редукционният профил на Cu/Mn образец с атомно отношение 1:5 показва пик с добре дефиниран максимум при 293°C, който следва да се припише на редукцията на MnO₂. Сравнението с публикуваните резултати за катализатори, съдържащи монолитен MnO_x и синтезирания от нас MnO_x/Al₂O₃ показва, че редуцирането на пробата Cu/Mn 1:5 завършва при значително по-ниски температури. Причина за това поведение може да бъде промотиращият ефект на медта върху редукцията на мангановите йони. Широкото рамо в нискотемпературната област на профила може да бъде свързано с редуцирането на меднооксидни форми.

Анализирайки каталитичното и редуktionното поведение можем да заключим, че по-високата активност на образеца Cu/Mn 2:1 в реакциите на окисление на CO и метанол в сравнение с Cu/Mn 1:5 корелира добре с подобрената му редуktionна способност.

3. Модифицирани с оксиди на преходни метали Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ катализатори за пълно окисление на CO, метанол и ДМЕ

Много често добавянето на трети компонент към основната матрица на активната фаза може да доведе до съществена промяна в поведението на получените смесени катализатори, най-често положителна. Това ни даде основание да модифицираме най-перспективните образци от системата Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ (с атомно отношение Cu/Mn 2:1 и 1:5) с оксиди на преходни метали с доказана активност в реакциите на пълно окисление (хром и лантан).

3.1. Cu-Mn-Cr/ γ -Al₂O₃ катализатори за окисление на CO и летливи органични съединения

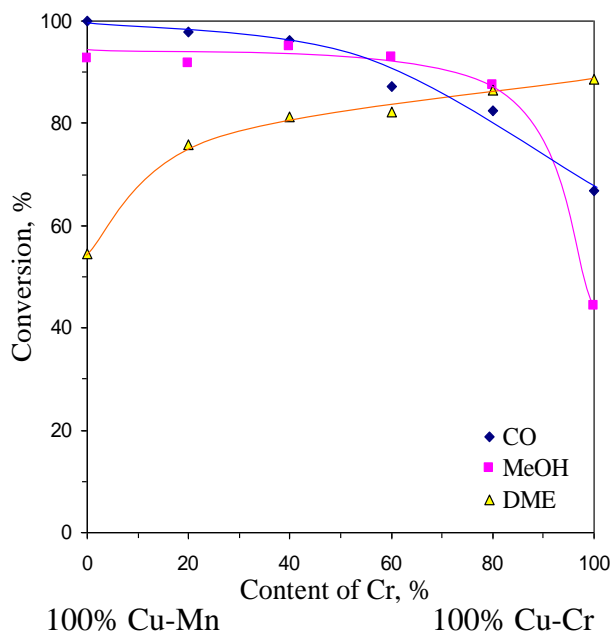
3.1.1. Каталитични измервания

За да оценим влиянието на хрома върху каталитичните свойства на нанесените на носител смесени Cu-Mn-Cr катализатори в изследваните образци манганът беше заменен с хром в целия концентрационен интервал от 0.0 до 100.0 %.

Резултатите за влиянието на замяната на мангана с хром в смесените Cu-Mn-Cr катализатори са, представени на фиг. 22. и 23.

Очевидна е общата тенденция на намаляване на активността по отношение окислението на CO и метанола и повишаване на активността при окислението на ДМЕ с увеличаване количеството на хрома и за двете групи катализатори. Тази обща тенденция обаче съдържа специфични характеристики в зависимост от състава на катализатора и природата на окислявания газ.

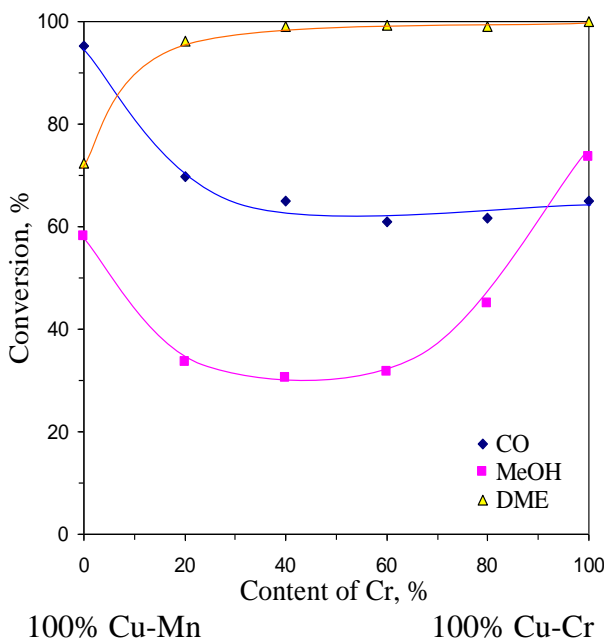
В пробата, състояща се главно от мед (атомно отношение Cu/Mn 2:1), степента на окисление на CO намалява рязко в целия концентрационен интервал (от 100% за чист Cu-Mn до 68% за чист Cu-Cr катализатор), а в пробата, състояща се предимно от манган



(атомно отношение Cu/Mn 1:5), наклонът на кривата е различен. Замяната на малко количество манган с хром (до 20% Cr) води до рязък спад в активността по отношение окислението на CO, след което понижаването на активността е значително по-слабо изразено. Като цяло каталитичната активност на пробите от втората група е по-ниска от тази на пробите от първата група.

Фиг. 22. Влияние на количеството на хрома в активната фаза на Cu-Mn-Cr/ γ -Al₂O₃ катализатор с атомно отношение Cu/(Mn+Cr) 2:1 върху окислението на CO, CH₃OH и ДМЕ; ($T_{CO} = 180^\circ\text{C}$, $T_{MeOH} = 180^\circ\text{C}$, $T_{DME} = 280^\circ\text{C}$).

По отношение окислението на метанола замяната на Mn с Cr в богатите на мед проби не влияе на каталитичната активност до съдържание на хром 80%. Това потвърждава по-високата активност на мед-съдържащите катализатори. Замяната на Mn с Cr в богатите на манган оксидни проби води до рязък спад в активността до съдържание на Cr 40%, след което тенденцията се обръща.



Степента на окисление на ДМЕ нараства със замяната на Mn с Cr и за двете групи катализатори, като това е по-добре изразено при пробите, богати на манган. Активността на пробите от втората група е много по-висока от тази на пробите от първата група в целия концентрационен интервал. Това се дължи на съществената разлика в индивидуалната активност на оксидите на медта, мангана и хрома.

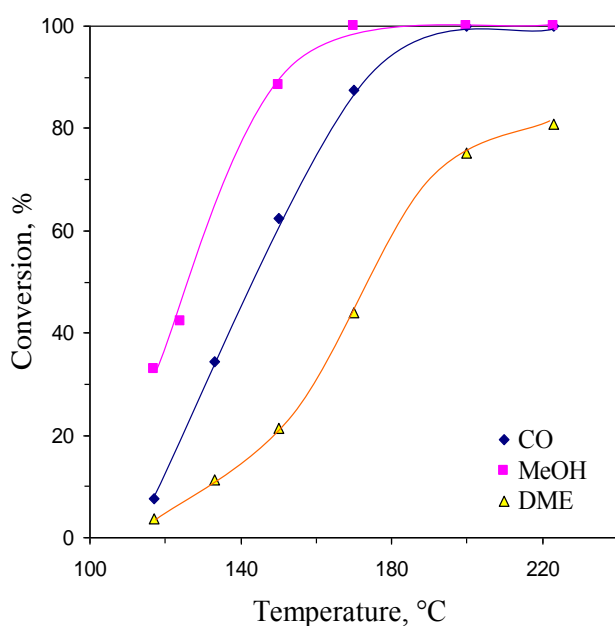
Фиг. 23. Влияние на количеството на хрома в активната фаза на Cu-Mn-Cr/ γ -Al₂O₃ катализатор с атомно отношение Cu/(Mn+Cr) 1:5 върху окислението на CO, CH₃OH и ДМЕ; ($T_{CO} = 180^\circ\text{C}$, $T_{MeOH} = 180^\circ\text{C}$, $T_{DME} = 280^\circ\text{C}$).

Резултатите представени в таблица 3 показват ясна тенденция на намаляване на специфичната повърхност с увеличаване съдържанието на хром. Получените каталитични резултати не могат да бъдат обяснени с влиянието на специфичната повърхност. Очевидно съставът на катализатора играе доминираща роля в процесите на окисление.

Таблица 3. Специфична повърхност на проби с атомно отношение $Cu/(Mn+Cr)$ 1:5, различно атомно отношение Mn/Cr и количество на активната фаза.

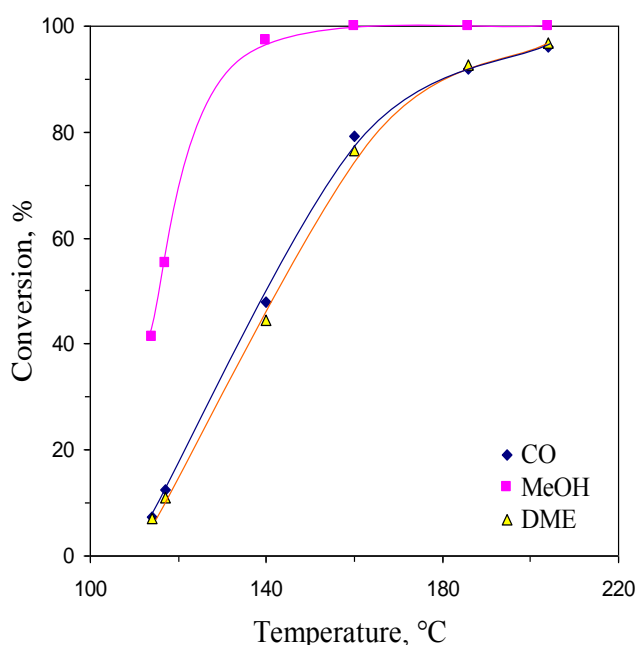
Атомно отношение $Cu/(Mn+Cr)$	Атомно отношение $Mn+Cr$	Активна фаза, %	S_{BET} m^2/g
1:5	100 % Mn	15.0	199
1:5	4.0	15.0	186
1:5	1.5	15.0	180
1:5	0.6	10.0	180
1:5	100 % Cr	10.0	165
Al_2O_3	-	-	219

Смесените $Cu-Mn-Cr/\gamma-Al_2O_3$ катализатори показват висока активност при окислението на CO , метанол и ДМЕ и най-перспективните състави са изследвани при условия, близки до промишлените. За провеждане на експеримента са подбрани две



проби с атомно отношение $Cu/(Mn+Cr)$ 2:1 и 1:5 и атомно отношение Mn/Cr 0.25. При получаването им като носител е използван търговски $\gamma-Al_2O_3$ с фракция 5.0-5.5 mm, а количеството на катализатора в адиабатичния реактор е 20 cm^3 . Резултатите са представени на фиг. 24. и 25.

Фиг. 24. Температурна зависимост на конверсията на CO , CH_3OH и ДМЕ върху $Cu-Mn-Cr/\gamma-Al_2O_3$ катализатор с $Cu/(Mn+Cr)$ атомно отношение 2:1 и атомно отношение Mn/Cr 0.25 (80% Mn заменен с Cr).



Получените резултати потвърждават очакванията за висока активност на смесените проби при окислението на CO и метанол. Процесът на окисление започва при температура по-ниска от $120^\circ C$ и за двата катализатора и пълно окисление се постига при температури около $160^\circ C$ за метанола и $200^\circ C$ за CO .

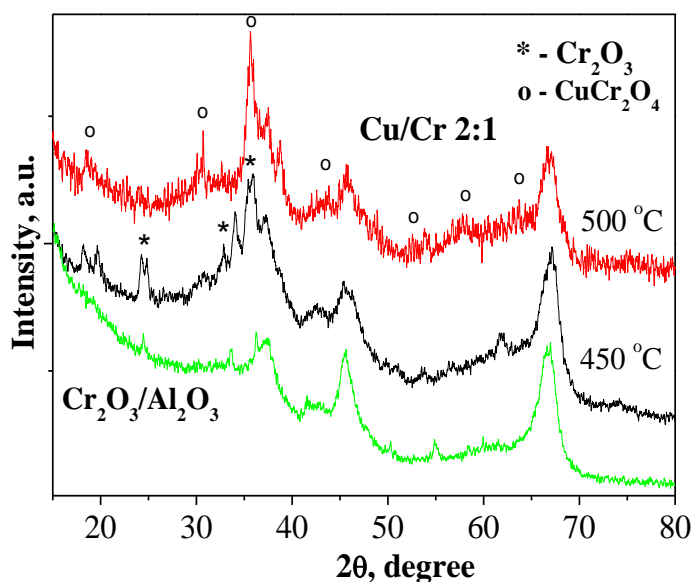
Фиг. 25. Температурна зависимост на конверсията на CO , CH_3OH и ДМЕ върху $Cu-Mn-Cr/\gamma-Al_2O_3$ катализатор с $Cu/(Mn+Cr)$ атомно отношение 1:5 и атомно отношение Mn/Cr 0.25 (80% Mn заменен с Cr).

Резултатите от окислението на ДМЕ показват, че катализаторите съществено се различават по своята активност. Забележимо окисление се наблюдава при температури около 120°C и за двата образца, но увеличаването на скоростта на реакцията силно зависи от състава на катализатора. Очевидно катализаторът с атомно отношение Cu/(Mn+Cr) 1:5 и атомно отношение Mn/Cr 0.25 показва много по-висока активност и пълно окисление може да се постигне при температура 220°C.

3.1.2. Прахов рентгеноструктурен анализ

За оценка на възможността за практическо приложение на модифицираните с хром образци за каталитично почистване на отпадните газове при производството на формалин, е проведено детайлно физико-химично охарактеризиране.

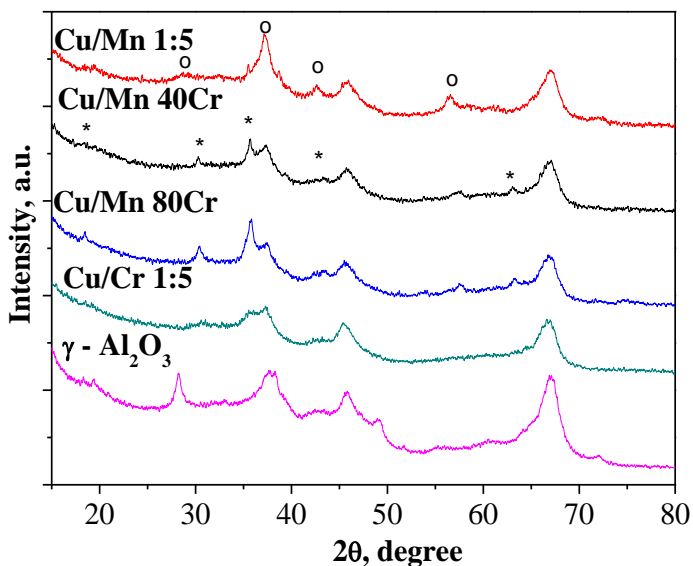
Фазовият състав на пробите е определен въз основа на резултатите от рентгеновата прахова дифракция, представени на фиг. 26. и 27. На фиг. 26. са представени резултатите от рентгеноструктурния анализ на смесени мед-хром оксидни проби с атомно отношение Cu/Cr 2:1 след термична обработка при 450°C и 500°C. За сравнение е показана дифрактограмата на нанесен върху алуминиев оксид CrO_x. Анализът на тези данни се съгласува добре с термогравиметричните резултати по отношение на формирането на CuCr₂O₄ шпинел в температурния интервал 450-500°C. Добре различими рефлексии при 2θ = 24.4, 33.2 и 36.2° показват наличието на Cr₂O₃



(отбелязани с *, JCPDS 38-1479) в пробата, навалена при 450°C. Тези рефлексии почти изчезват и се наблюдават нови такива при 2θ = 18.4, 30, 4, 35.6, 43.5, 53.8, 57.5 и 63.2° (отбелязани с o, JCPDS 26-509), типични за шпинелна структура CuCr₂O₄.

Фиг. 26. Прахови рентгенограми на смесени мед-хром катализатори с атомно отношение Cu/Cr 2:1, навалени при 450 и 500°C.

Сравнението на рентгенограмите на мед-манганови катализатори с атомно отношение Cu/Mn 1:5 след частична или пълна замяна на Mn с Cr (фиг. 27) разкрива, че замяната на Mn с 40 тегл.% Cr предизвиква разширяване на характерните за MnO₂ линии



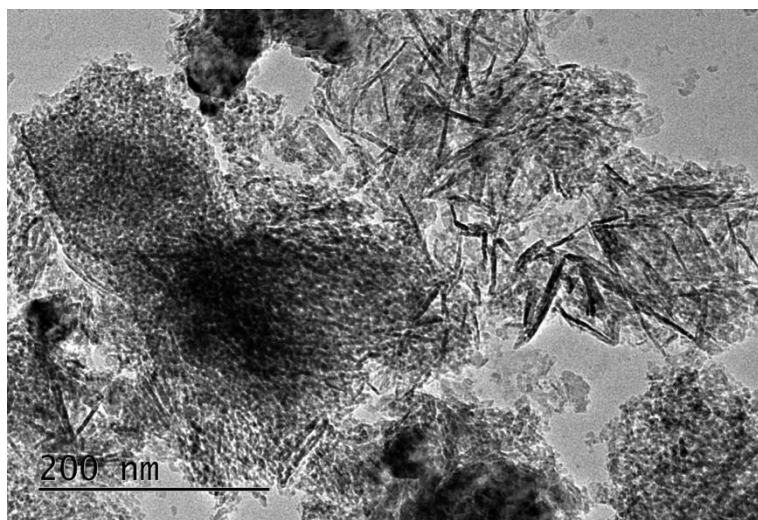
Фиг. 27. Прахови рентгенограми на смесени мед-хром катализатори с атомно отношение Cu/Cr 2:1, навалени при 450 и 500°C.

при $2\Theta = 42.8$ и 56.5° и намаляване на интензивността им. Регистрира се появата на нови слабо интензивни линии при $2\Theta = 18.4, 30.2, 35.6$ и 63.0° , свързани с $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$ (отбелязани с *, JCPDS 33-0892). Всички тези линии са по-ясно изразени в дифрактограмата на Cu-Mn (80 тегл.% Cr) поради повишеното количество хром. Въпреки това трябва да се подчертае, че всички тези рефлексии са трудно различими и причината вероятно е високата дисперсност на частиците на шпинела.

В рентгенограмите на Cu/Cr 1:5 (Mn е напълно заменен с Cr) се наблюдават слаби и уширени линии при $2\Theta = 30.6, 35.6$ и 43.4° , показващи наличие на не добре изкристализирала шпинелна фаза $CuCr_2O_4$ (JCPDS 26-0509).

3.1.3. Трансмисионна електронна микроскопия

На фиг. 28. е показана електронномикроскопска снимка на образец Cu/Mn 1:5, в

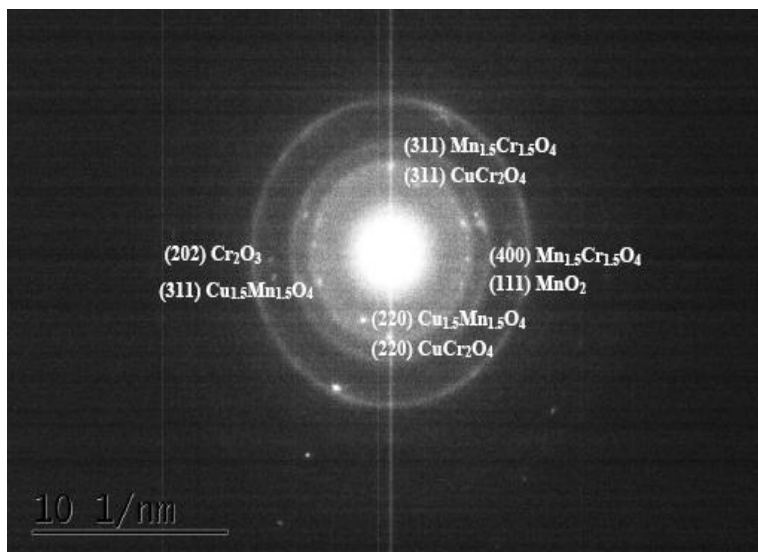


който 80% от Mn е заменен с Cr. Добре се наблюдават морфологичните особености на образца – удължени кристалити от Al_2O_3 и фино диспергирани сферични кристалити от нанесените компоненти.

Фиг. 28. Електронномикроскопска снимка на образец Cu/(Mn+ Cr) 1:5 и отношение Mn/Cr 0.25.

Анализът на електроннодифракционните данни, получени чрез TEM (фиг. 29.) потвърди наличието на фаза от MnO_2 , в съгласие с данните от XRD анализ.

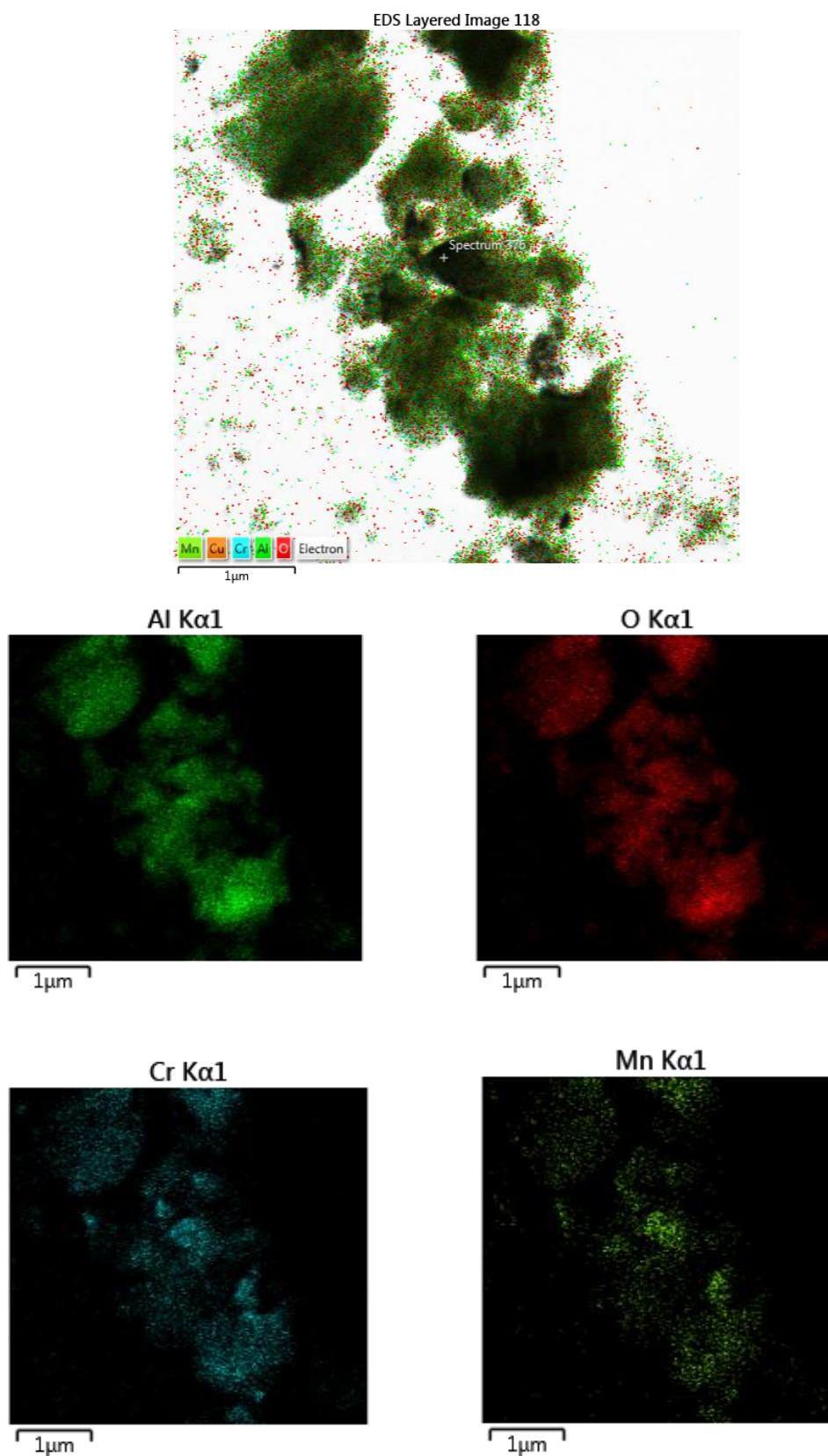
Измерените междуплоскостни разстояния от 0.211, 0.162 и 0.139 nm съответстват на равнини (111), (211) и (310) в тетрагоналната решетка на MnO_2 . Доказано е и формирането на шпинелна фаза с кубична структура $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$, на основата на междуплоскостни разстояния от 0.293, 0.249, 0.146 и 0.140 nm, съответстващи на

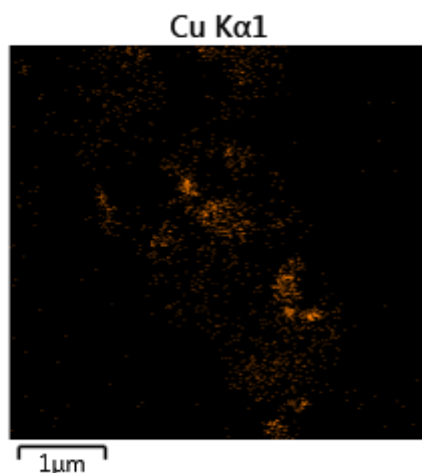


равнини (220), (311), (440) и (531). Потвърдени са и получените с помощта на XRD анализ експериментални доказателства за образуване на шпинелна фаза $Mn_{1.5}Cr_{1.5}O_4$, благодарение на измерените разстояния от 0.254, 0.211 и 0.162 nm, съответно за равнини (311), (400) и (511).

Фиг. 29. Електроннодифракционна картина на образец Cu/(Mn+ Cr) 1:5 и отношение Mn/Cr 0.25.

Изследването на елементния състав на образеца Cu/Mn 1:5 с отношение Mn/Cr 0.25 показва, че и при трикомпонентната система използвания метод на синтез чрез импрегниране гарантира висока хомогенност и равномерно разпределение на медните, манганови и хромни йони по повърхността на алуминиевия оксид (фиг. 30.).





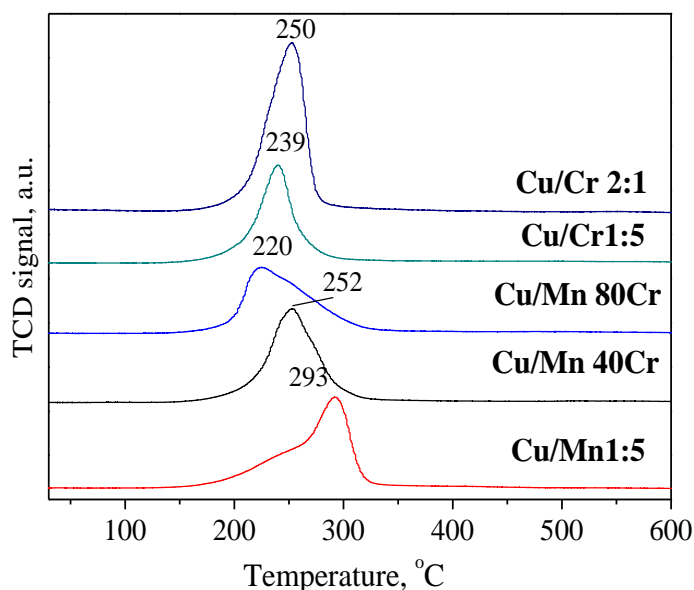
Фиг. 30. Композиционни карти, показващи статистическото разпределение на елементите в образец Cu/Mn 1:5 с отношение Mn/Cr 0.25.

3.1.4. Температурно-програмирана редукция

Редукционната способност на пробите е изследвана с помощта на H₂-ТПР измервания. ТПР профилите на изследваните проби са показани на фиг. 31.

Профилът на редуциране на Cu-Mn катализатор с атомно отношение Cu/Mn 1:5 показва пик с добре дефиниран максимум при 293°C, който беше свързан с редукцията на MnO₂. Замяната на манган с 40 тегл.% Cr променя формата на редукционния пик и измества T_{max} към по-ниска температура. Повишеното количество Cr в пробата CuMn80Cr улеснява допълнително редукционната способност. Въпреки това пълната замяна на Mn с Cr слабо затруднява редукционната способност в сравнение с тази на CuMn80Cr. Промяната на T_{max} към по-високи температури може да се свърже с образуването на CuCr_xO_y шпинелни структури. Анализът на редукционното поведение на образца с атомно отношение Cu/Cr 2:1 също подкрепя направеното заключение. ТПР профилът на тази проба има почти същата форма и позиция като на тази с атомно отношение Cu/Cr 1:5. Значително по-голямата консумация на водород в тази проба се дължи на редуцирането на фазите от меден оксид и CuCr₂O₄, наблюдавани с рентгеноструктурен анализ.

Редукционната способност корелира добре с каталитичната активност по отношение окислението на CO, метанол и ДМЕ върху пробата с атомно отношение Cu/(Mn+Cr) 1:5 и Mn/Cr атомно отношение 0.25 в активната фаза (фиг. 25.). Наличието на металооксидни форми с подобрена редукционна способност (T_{max} = 220°C) допринася за повишената активност спрямо окислението на всички компоненти в отпадните газове от производството на формалдехид.



Фиг. 31. ТПР профили на изследваните проби.

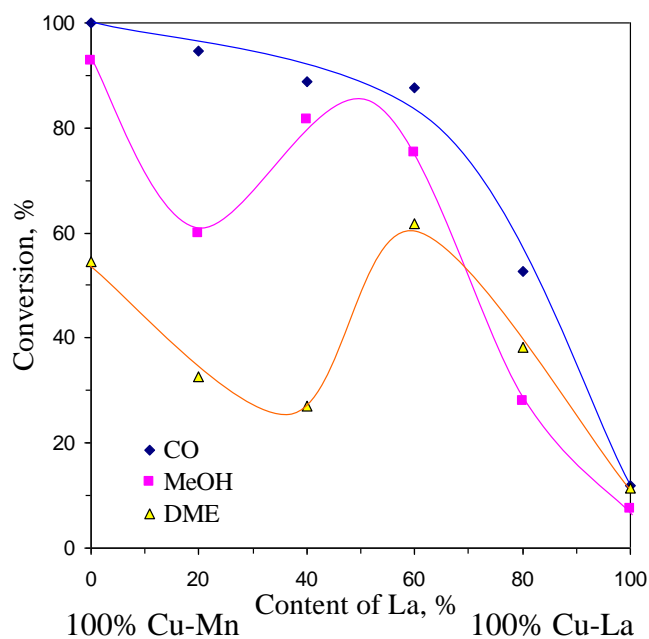
3.2. Cu-Mn-La/ γ -Al₂O₃ катализатори за окисление на CO и летливи органични съединения

3.2.1. Каталитични измервания

На основата на получените резултати за системата Cu-Mn бяха разработени и серии от образци с атомно отношение Cu/Mn 2:1 и Cu/Mn 1:5, модифицирани с La.

За да оценим влиянието на La върху каталитичните свойства на нанесените на носител смесени Cu-Mn-La катализатори в изследваните образци манганът беше заменен с La в целия концентрационен интервал от 0.0 до 100.0 %.

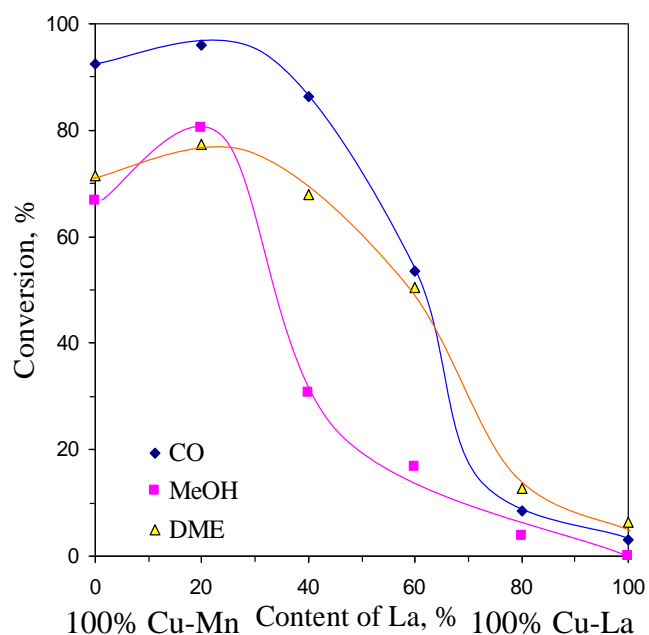
Резултатите за влиянието на замяната на мангана с La в смесените Cu-Mn-La катализатори са, представени на фиг. 32. и 33.



Наблюдавано беше негативно влияние на лантана върху каталитичната активност по отношение окислението на CO и при двете групи катализатори. В този случай доминираща роля има индивидуалната активност на отделните компоненти и образуването на лантанов оксид играе ролята на механичен примес.

Фиг. 32. Влияние на количеството на лантана в активната фаза на Cu-Mn-La/ γ -Al₂O₃ катализатор с атомно отношение Cu/(Mn+La) 2:1 върху окислението на CO, CH₃OH и ДМЕ; ($T_{CO} = 180^\circ\text{C}$, $T_{MeOH} = 180^\circ\text{C}$, $T_{DME} = 280^\circ\text{C}$).

При окислението на метанола се запазва общата тенденция на намаляване на активността с нарастване съдържанието на лантан, като се наблюдават и някои специфични особености. И при двете групи катализатори каталитичната активност



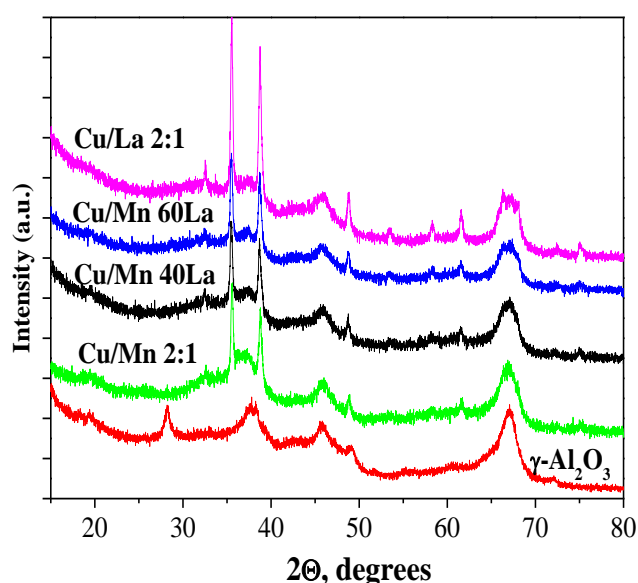
минава през ясно очертан максимум, след което рязко намалява. Най-вероятно причината за това е образуването на равномерно разпределени финодисперсни фази от CuO и Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ при тези съотношения на компонентите. Докато при окислението на CO и метанол активността на образците с атомно отношение Cu/(Mn+La) 2:1 е

Фиг. 33. Влияние на количеството на лантана в активната фаза на Cu-Mn-La/ γ -Al₂O₃ катализатор с атомно отношение Cu/(Mn+La) 1:5 върху окислението на CO, CH₃OH и ДМЕ; ($T_{CO} = 180^\circ\text{C}$, $T_{MeOH} = 180^\circ\text{C}$, $T_{DME} = 280^\circ\text{C}$).

по-висока от тази на образците с атомно отношение $\text{Cu}/(\text{Mn}+\text{La})$ 1:5, то по отношение на ДМЕ тенденцията е обратна. Причина за това е по-високата активност на богатите на мед образци по отношение окислението на СО и метанол и по-високата активност на богатите на манган образци по отношение на ДМЕ. При окислението на ДМЕ, както и при окислението на метанол, замяната на 20% Mn с La при образците от втората група води до повишаване на активността.

3.2.2. Прахов рентгеноструктурен анализ

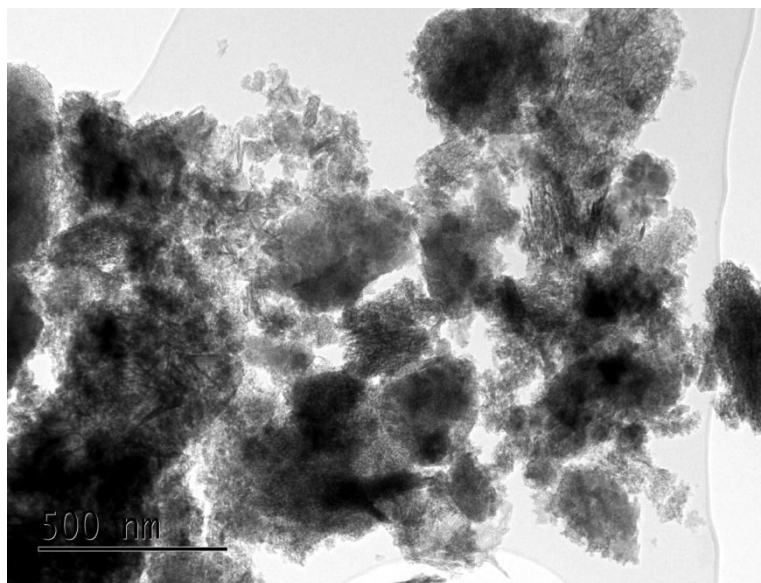
На фиг. 34. са сравнени рентгеновите дифрактограми на катализатора с атомно отношение Cu/Mn 2:1, в който Mn е заменен частично или напълно с La. Във всички рентгенограми доминират характерните за CuO рефлексии. Техният интензитет слабо се понижава след частичната замяна на Mn с 40 или 60 тегл.% La като най-висока степен на кристалност се наблюдава при пълната замяна на Mn с La.



Представените на фиг. 34. резултати не предполагат образуването на смесени Cu-La или Cu-Mn-La структури. Очевидно е обаче, че присъствието на лантан влияе върху кристалната структура на базовите съединения, като това влияние зависи от количеството му.

Фиг. 34. Прахови рентгенограми на нанесени $\text{Cu-Mn-La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатори с атомно отношение $\text{Cu}/(\text{Mn}+\text{La})$ 2:1, в които 40, 60 и 100 % от Mn е заменен с La.

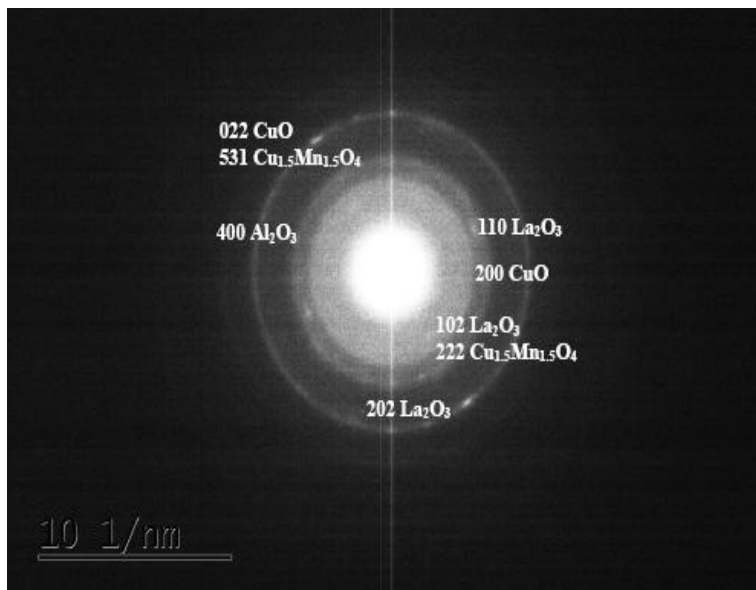
3.2.3. Трансмисионна електронна спектроскопия



Морфологични особености на образец Cu/Mn 2:1, в който 60 % от Mn е заменен с La са изследвани с ТЕМ. На фигура 35. ясно се наблюдават удължени кристалити от Al_2O_3 и фино диспергирани сферични кристалити от нанесените компоненти.

Фиг. 35. Електронно-микроскопска снимка на образец Cu/Mn 2:1, в който 60 % от Mn е заменен с La.

За по-детайлна идентификация на фазите са анализирани електронно-дифракционните данни от избрана област на картина, получена чрез трансмисионната електронна микроскопия (фиг. 36.). Измерените междуплоскостни разстояния показват



формирането на отделна фаза от La_2O_3 , която е фино кристална и вероятно поради малкото количество трудно различима в рентгенограмите. В съгласие с вече представените резултати, се регистрира и наличието на самостоятелна фаза от CuO и $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

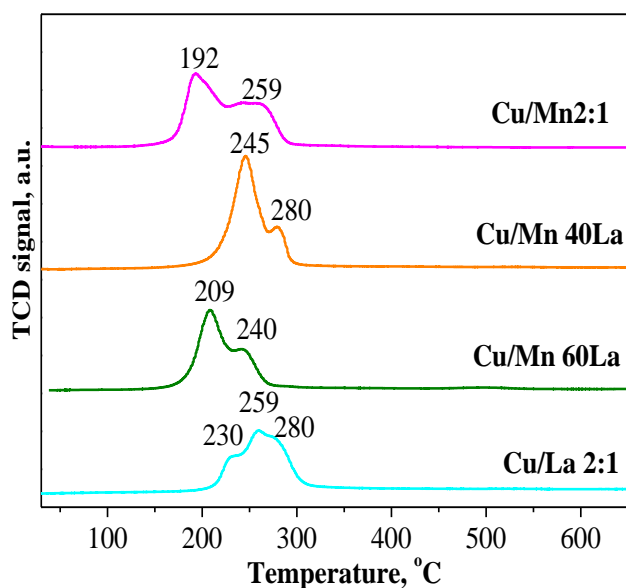
Фиг. 36. Електронно-дифракционна картина на образец Cu/Mn 2:1, в който 60 % от Mn е заменен с La .

3.2.4. Температурно-програмирана редукция

Редукционните профили на образците с атомно отношение Cu/Mn 2:1, в които манганът е заменен частично или напълно с лантан са представени на фиг. 37. Анализът на резултатите показва, че добавянето на лантан влияе негативно на редуцируемостта. Наблюдава се тенденция на изместване на температурните максимуми към по-висока температура при повишаване съдържанието на La . Изключение се регистрира в случая на замяна на Mn с 60 тегл. % La . Вероятната причина за това е по-финото диспергиране на Cu -съдържащите съединения при такова съотношение на компонентите.

Трябва да се отбележи, че самият La_2O_3 е нередуцируем, но с присъствието си оказва влияние на редукционното поведение на другите компоненти. Профилът на Cu/La 2:1 е комплексен и се свързва с присъствието на меднооксидни частици с различен размер. Този резултат е в съгласие с данните от рентгеноструктурния анализ за по-висока кристалност на меднооксидната фаза при пълна замяна на Mn с La .

Резултатът може да бъде обяснен с влияние на La върху кристализацията на фаза от



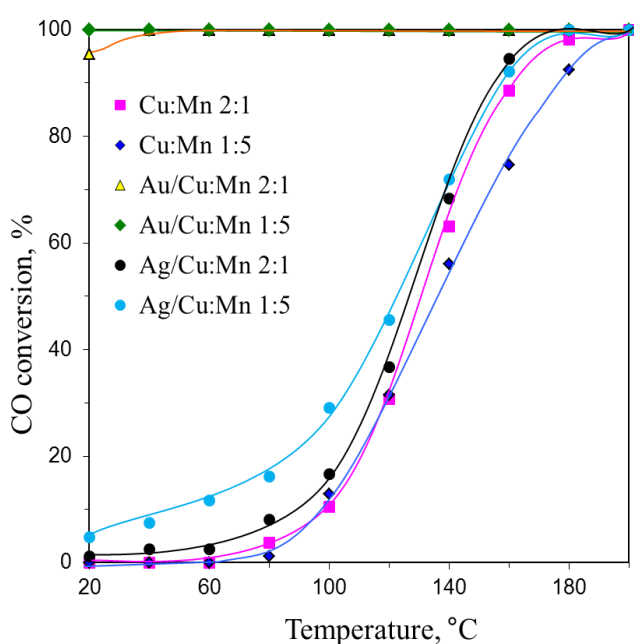
CuO с близки по размер частици, чиято редукция през Cu_2O до елементарна Cu протича в един етап, докато в присъствие на Mn се формират и меднооксидни частици с висока дисперсност, което води до подобрена редукционна способност, респ. каталитична активност.

Фиг.37. ТТР профили на $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с атомно отношение Cu/Mn 2:1 и на образци със същото атомно отношение, в които Mn частично или напълно е заместен с La .

4. Изследване на каталитичните свойства и физико-химично охарактеризиране на модифицирани с благородни метали оксидни катализатори от системата CuO-MnO_2

На основата на получените резултати за влиянието на атомното отношение Cu/Mn и съдържанието на активна фаза в нанесените на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ смесени оксиди върху активността за едновременно окисление на CO , метанол и диметилов етер, ролята на добавка от благородни метали (Au и Ag , 2 тегл.%) беше изследвана върху образци с атомно отношение Cu/Mn 2:1 и 1:5 и 20 тегл.% активна фаза. Температурните зависимости на степента на окисление на CO , метанол и ДМЕ върху промотирани със злато и сребро катализатори са представени на фигури 38., 39. и 40.

Резултатите показват, че нанасянето на злато води до значителна промяна на реактивоспособността в реакциите на окисление на CO и метанол, като присъствието му влияе най-силно на окислението на CO (фиг. 38). При стайна температура злато-

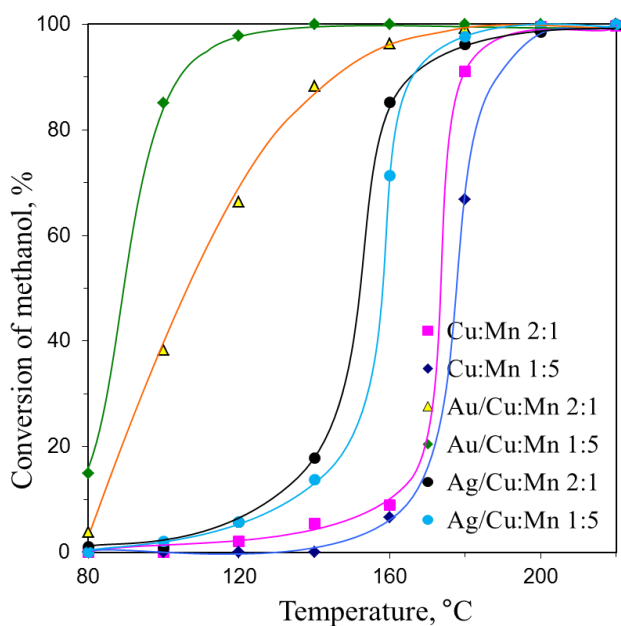


съдържащите катализатори върху носители с атомно отношение Cu/Mn 2:1 и 1:5 показват съответно 95 и 100% степен на превръщане. За сравнение при тази температура носителите не проявяват активност.

Модифицирането със сребро оказва слабо влияние върху активността в реакцията на окисление на CO , като положителният ефект е по-добре изразен при Ag/Cu-Mn 1:5 в нискотемпературната област.

Фиг. 38. Температурна зависимост на конверсията на CO върху модифицирани с Au и Ag катализатори, нанесени на $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с атомно отношение Cu/Mn 2:1 и 1:5.

Промотираните със злато носители показват съществено подобро каталитично

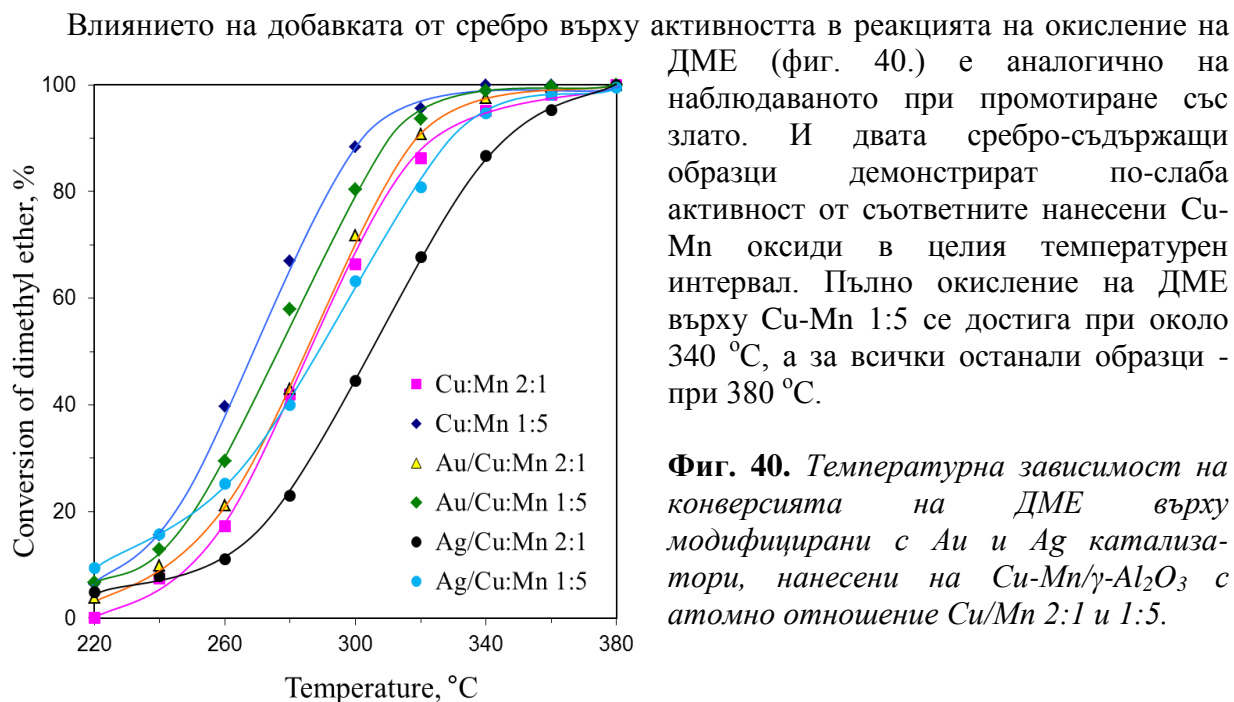


поведение и в реакцията на окисление на метанол. И в този случай образецът Au/Cu-Mn 1:5 проявява по-висока активност от Au/Cu-Mn 2:1, особено в ниско температурната област. Пълно окисление на метанол се наблюдава при 140°C върху златния катализатор, нанесен на носител с атомно отношение Cu/Mn 1:5, а другият златен образец окислява около 90% от метанола.

Фиг. 39. Температурна зависимост на конверсията на CH_3OH върху модифицирани с Au и Ag катализатори, нанесени на $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с атомно отношение Cu/Mn 2:1 и 1:5.

При промотираните със сребро носители се наблюдава значително изместване на кривите към по-ниски температури след модифициране. Най-съществена е разликата при около 170 °С, където върху Ag/Cu-Mn 1:5 и Ag/Cu-Mn 2:1 е измерена степен на превръщане над 90 %, а за непромотираните носители тя е под 20 %.

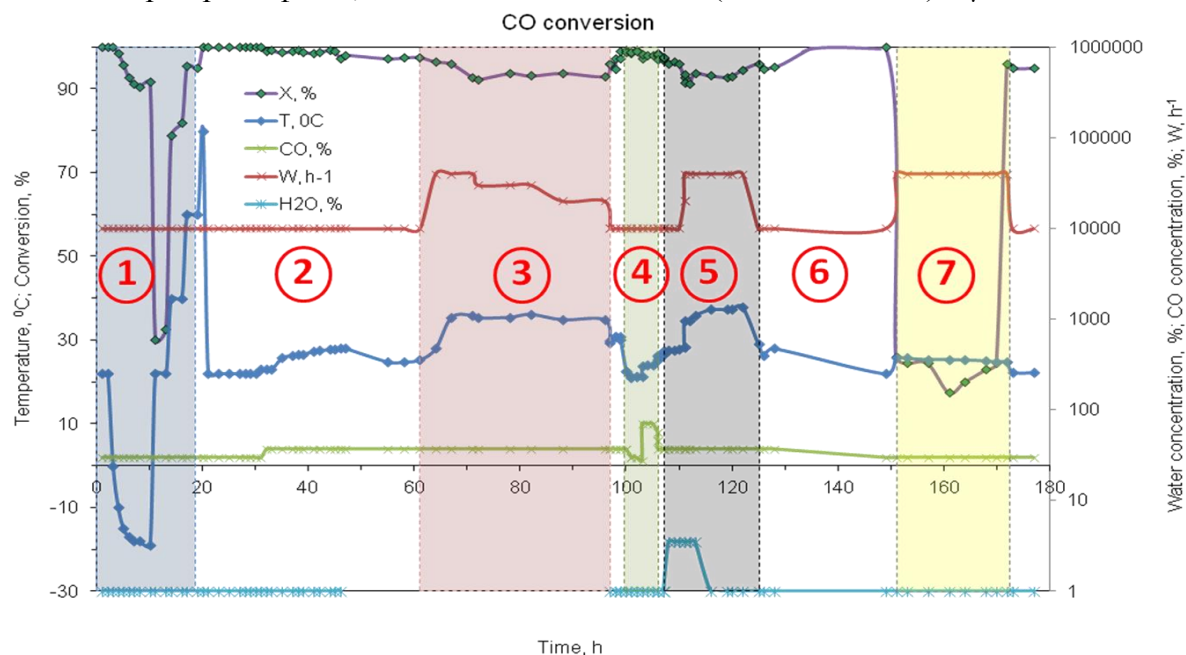
Представените на фиг. 40. резултати разкриват, че добавката от злато не оказва положителен ефект върху окислението на ДМЕ. Промотирането със злато дори води до по-ниска степен на превръщане на ДМЕ върху по-активния носител с атомно отношение 1:5.



Фиг. 40. Температурна зависимост на конверсията на ДМЕ върху модифицирани с Au и Ag катализатори, нанесени на Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ с атомно отношение Cu/Mn 2:1 и 1:5.

Получените до тук резултати за активността на образца Au/Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ с атомно отношение Cu/Mn 1:5 провокира интереса за по-пълно изучаване на каталитичното му поведение в реакцията на окисление на СО при стайна температура. На фиг. 41. са обобщени резултатите от проведения 180 часов експеримент, при който е изследвано влиянието на концентрацията на СО в реакционната смес, на обемната скорост, на присъствието на вода, и др. При стайна температура е регистрирана 100 % степен на конверсия на СО. При понижаване на температурата до около -20 °С (зона 1) активността спада с 10 %, но при възстановяване на началните условия (стайна температура и обемна скорост 10000 ч⁻¹) катализаторът показва стабилност и почти пълно окисление на СО в продължение на 40 часа. Очевидно причината за наблюдавания ефект е кондензиране на водните пари върху активната повърхност на катализатора. Промяната на обемната скорост на 40000 ч⁻¹, последвано от връщане на 30000, 20000 и 10000 ч⁻¹ в отсъствие на вода (зона 3), води до незначително понижение на активността от около 5 %. Катализаторът показва висока активност и при повишаването на началната концентрация на СО от 2 на 4 об. % (зона 4). Аналогично на изследването в зона 3, при повторно повишаване на обемната скорост на 40000 ч⁻¹, но в присъствие на вода (зона 5) се наблюдава отново 95 % степен на СО окисление, което води до заключението, че присъствието на водни пари в концентрация до 5 % не се отразява негативно върху каталитичната активност. Връщането към първоначалните условия на водене на процеса – стайна температура, 2 % СО и обемна скорост 10000 ч⁻¹ води до пълно възстановяване на каталитичната активност (зона 6). Добавянето на НСНО към СО при стайна температура понижава активността до 17-26 %, но след

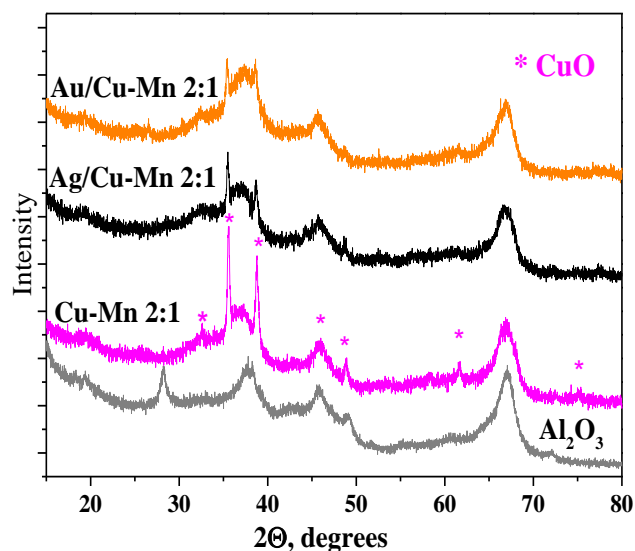
повишаване на температурата до 120°C за 30 минути активността на катализатора почти напълно се възстановява. Наблюдаваният ефект очевидно е свързан с образуването на параформалдехид и блокиране на активната повърхност при ниски температури и отстраняването му при повишаване на температурата. Описаните резултати позволяват да се направи извода, че изследваният катализатор притежава висока активност и стабилност в реакцията на окисление на CO при стайна температура и тези свойства са реална предпоставка за практическото му приложение. В този смисъл трябва да се подчертае и икономическата ефективност от използването на такъв катализатор поради факта, че основният компонент (80 % от масата) е $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Фиг. 41. Влияние на условията на провеждане на експеримента върху каталитичната активност на Au/Cu-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор с атомно отношение Cu/Mn 1:5.

4.1. Прахов рентгеноструктурен анализ

Резултатите от праховия рентгеноструктурен анализ на модифицирания със Au и Ag носител с атомно отношение Cu/Mn 2:1 са представени на фиг. 42. За сравнение са показани и рентгенограмите на използвания носител $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

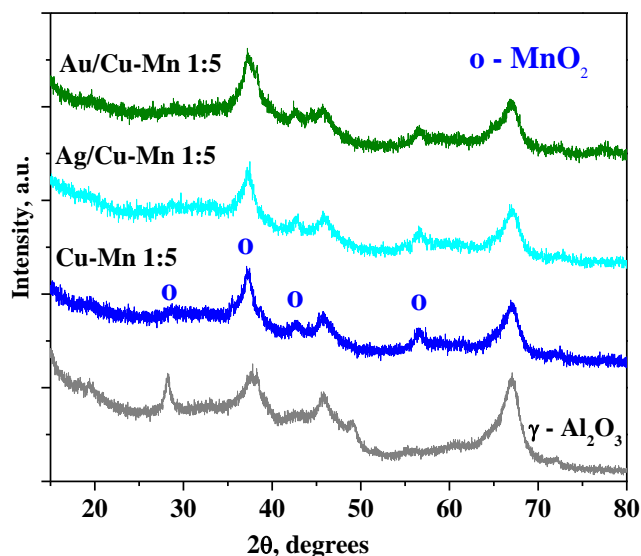


Както вече беше споменато, в рентгенограмата на образеца с атомно отношение Cu/Mn 2:1 се регистрират характерните за CuO рефлекси при $2\theta = 35.6, 38.8, 48.6$ и 61.8° . След нанасяне на Au и Ag се наблюдава намаляване на интензивността на тези линии поради частично отлагане на металните частици

Фиг. 42. Рентгенограми на модифицирани с Au и Ag катализатори, нанесени на Cu-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с атомно отношение Cu/Mn 2:1.

върху меднооксидната фаза. Не се забелязват линии, характерни за промотиращите метали Au и Ag. Една от причините може да бъде припокриване на най-интензивната линия за Au (111) при $2\Theta=38.2^\circ$ с тази на CuO. Но при липса и на другите типични за злато линии при $2\Theta=44.4$ и 62.6° (JCPDS 04-784) може да се заключи, че отсъствието на рефлекси се дължи на ниското съдържание на злато в образеца или на високата дисперсност на златните частици. Аналогичен извод може да се направи и за сребро-съдържащия образец, поради съвпадение на характерните линии за Au и Ag ((JCPDS 04-783).

Типичните дифракционни линии за промотиращите метали Au и Ag не се наблюдават и в образците с атомно отношение Cu/Mn 1:5 (фиг. 43.). В тези

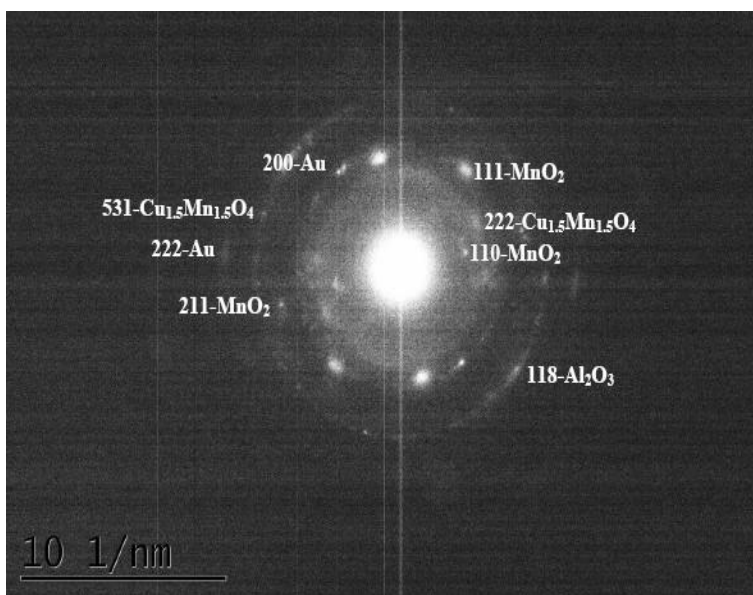


рентгенограми липсват характерните за CuO рефлекси, регистрирани във фиг. 43. и може много по-достоверно да се приеме, че модифициращите метали са във високо дисперсно състояние.

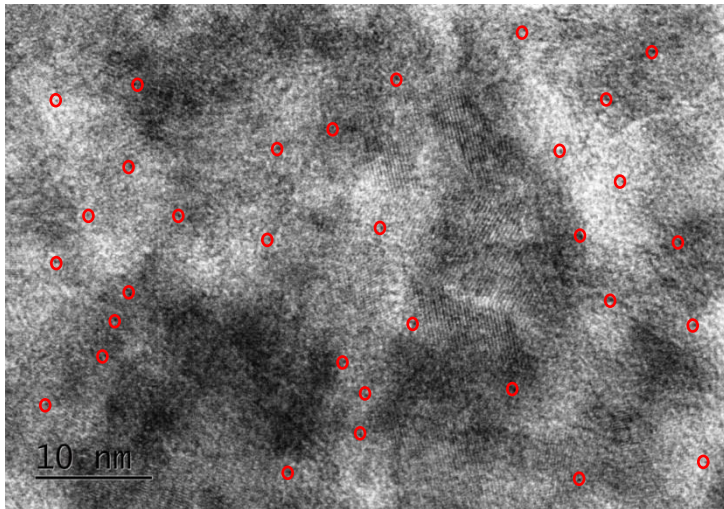
Фиг. 43. Рентгенограми на модифицирани с Au и Ag катализатори, нанесени на Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ с атомно отношение Cu/Mn 1:5.

4.2. Трансмисионна електронна микроскопия

Изследванията с TEM са проведени върху злато-съдържащите образци поради тяхната по-висока активност в изследваните реакции и перспективата за индустриално приложение. В допълнение към вече описаните рефлекси, доказващи формирането на фази от MnO₂ и шпинелна фаза Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ (фиг. 18), в дифракционната картина на образеца Au/Cu-Mn 1:5 (фиг. 44.) се наблюдават и рефлекси, дължащи се на равнини (200) и (222) на метално злато.



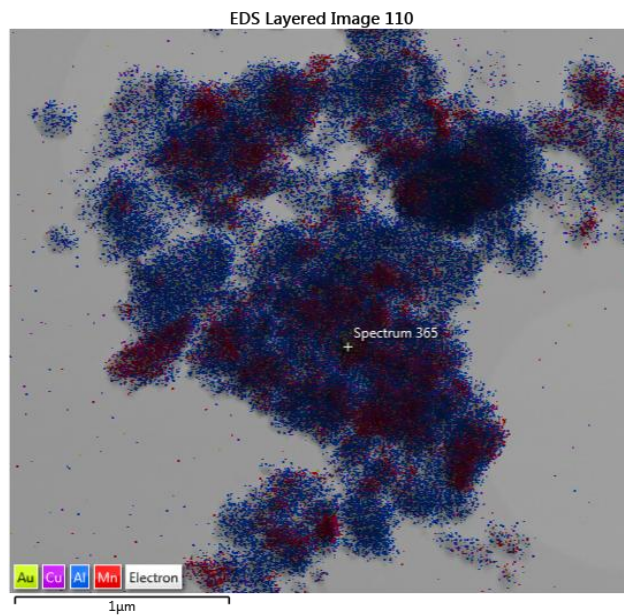
Фиг. 44. Електронно-дифракционна картина на образец Au/Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ с атомно отношение 1:5.



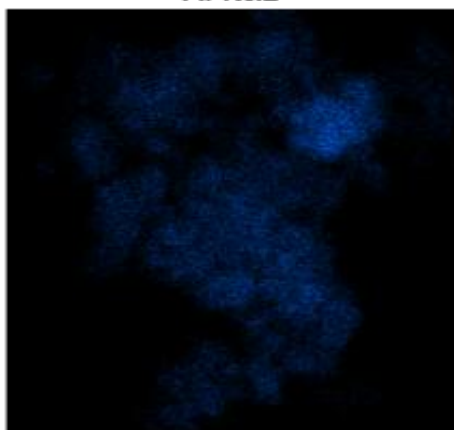
Висока дисперсност (под 1 нм) на нанесеното злато се установява след анализ на електронномикроскопски снимки на високо разделяне (фиг. 45).

Фиг. 45. Електронномикроскопска снимка на високо разделяне на образец Au/Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ с атомно отношение Cu/Mn 1:5 (с червени кръгове са оградени златни частици).

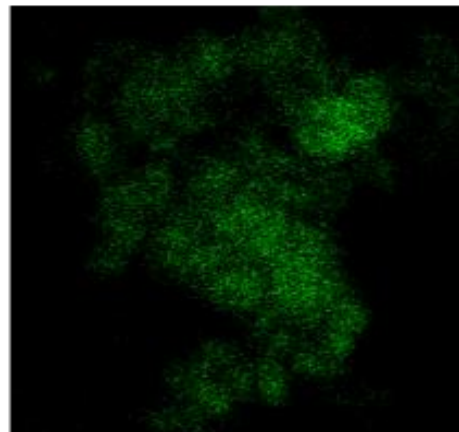
При изследване с енергийнодисперсионна спектроскопия на образец Au/Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ с атомно отношение Cu/Mn 1:5 са получени композиционни карти, показващи статистическото разпределение на елементите (Фиг. 46.). Тези карти разкриват хомогенно и равномерно разпределение на всички елементи по повърхността на носителя.

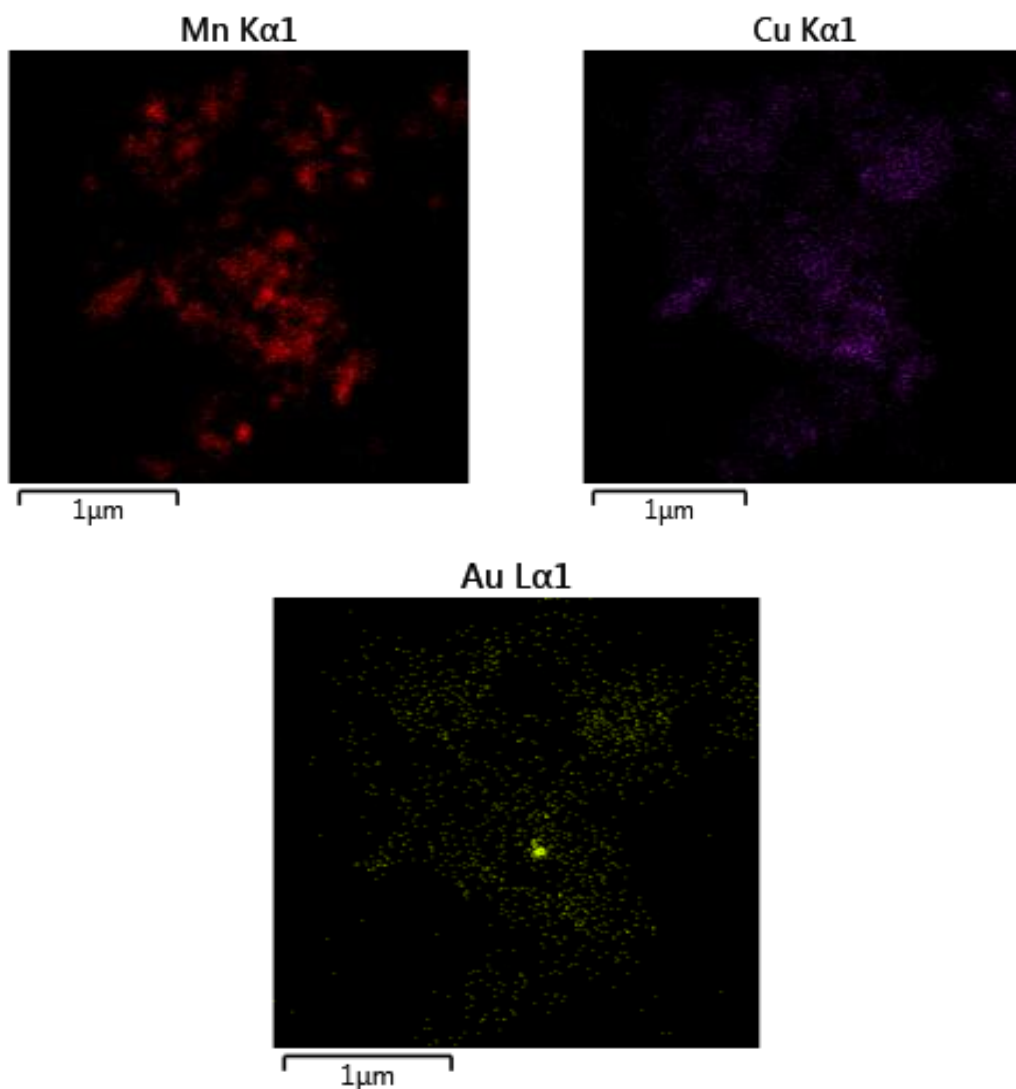


Al K α 1



O K α 1



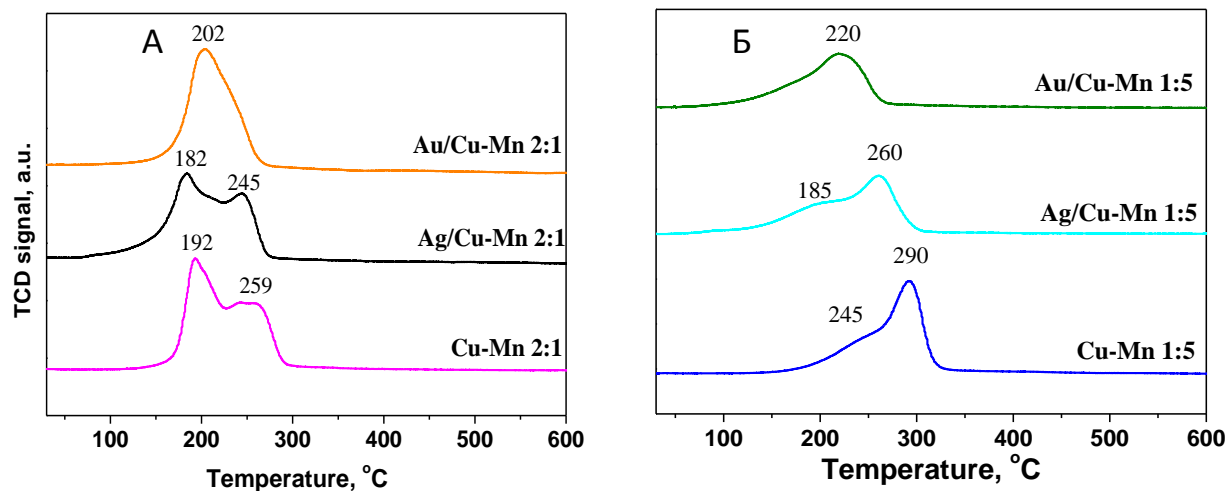


Фиг. 46. Композиционни карти, показващи статистическото разпределение на елементите в образец $\text{Au/Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с атомно отношение Cu/Mn 1:5.

4.3. Температурно-програмирана редукция

Резултатите от изследване на редукционното поведение на промотираните с благородни метали Cu-Mn образци с атомно отношение 2:1 и 1:5 са представени на фигура 47. (А и Б). С цел по-пълна оценка на ролята на модифициращите метали отново са показани и ТПР профилите на носителите преди нанасяне на Au и Ag. Добавянето на Au към Cu-Mn оксиди с атомно отношение 2:1, нанесени на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, води до промяна на комплексния характер на редукционния профил (фиг. 47. А). Регистриран е еднокомпонентен пик с леко рамо от по-високотемпературната страна и $T_{\text{макс}}$ около 202 °С. Въпреки лекото изместване на температурния максимум към по-висока температура в сравнение с пика при 192 °С в профила на немодифицирания образец, анализът на формата на редукционния пик говори за улеснена редуцируемост на модифицирания образец. От фигурата ясно се вижда, че редукцията на злато-съдържащия катализатор завършва при около 250 °С, преди края на редукцията на непромотирания образец (около 300 °С). ТПР профилът на сребро-съдържащия катализатор е със същия комплексен характер като профила на Cu-Mn оксидния носител, но и двата температурни максимума са изтеглени към по-ниски температури. Най-значим ефект на изместване на $T_{\text{макс}}$ към по-ниска температура в сравнение с

непромотирания образец се регистрира в ТПР профила на Au/Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ с атомно отношение Cu/Mn 1:5 (фиг. 47. Б). Редукционното поведение на този образец корелира добре и с проявената висока активност в окисление на СО и метанол и е в съгласие с предположението за благоприятната роля на носителите с добре изразени окси-редукционни свойства в дисоциацията на кислорода.



Фиг. 47. ТПР профили на изследваните образци.

4.4. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия

Разпределението и окислителното състояние на различните елементи на повърхността на образците е изследвано с рентгенова фотоелектронна спектроскопия. В табл. 4. са сравнени резултатите за двата злато-съдържащи катализатора.

Таблица 4. Резултати от анализ на РФЕ спектри на изследваните образци.

Образци	BE Cu2p _{3/2} eV	BE Mn2p _{3/2} eV	BE Au4f _{7/2} eV	Cu/Mn	Cu/Al	Mn/Al	Au/ (Cu+Mn)
Cu-Mn 2:1	933.2	642.5	-	2.9	0.06	0.02	-
Au/Cu-Mn 2:1	933.2	642.6	84.8	2.5	0.04	0.017~0.02	0.04
Cu-Mn1:5	933.1	641.9	-	1.4	0.03	0.02	-
Au/Cu-Mn 1:5	933.0	642.6	84.7	1.3	0.02	0.018~0.02	0.15

Стойностите, измерени за изследваните злато-съдържащи образци (84.7 - 84.8 eV) показват наличие на частично положително заредени златни частици Au^{δ+}. (В литературата са докладвани данни, доказващи ефективността от присъствието на такива заредени частици в ускоряване на нискотемпературното окисление на СО). Измерените отношения Au/(Cu+Mn) показват, че на повърхността на образца с атомно отношение Cu/Mn 1:5 има по-високо количество злато (0.15), отколкото на повърхността на катализатора с атомно отношение Cu/Mn 2:1 (0.04). При условие, че и в двата катализатора съдържанието на Au е еднакво, този резултат е показателен за по-висока дисперсност на металните златни частици в съдържащия по-голямо количество Mn образец.

ИЗВОДИ

1. Синтезът на нанесени Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ оксидни материали по метода мокро импрегниране е подходящ подход при разработването на катализатори с повишена активност за окисление на СО, метанол и ДМЕ. В резултат на термичното разлагане на нанесения меден и манганов нитрат се получават материали с висока специфична повърхност, с много добре дефинирани мезопори и тясно разпределение на порите по размер.
2. Синергичното взаимодействие между медните и мангановите йони при смесените катализатори, образуването на наноразмерни шпинелни частици от Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ и равномерното разпределение на активната фаза върху повърхността на носителя определят високата активност на синтезираните образци.
3. Атомно отношение Cu/Mn в активната фаза на смесените образци в интервала от 2:1 до 1:1 може да гарантира успешното окисление на СО и СН₃ОН. Намаляването на медното съдържание до атомно отношение Cu/Mn 1:5 е най-добрият компромис за получаването на катализатор за едновременно изгаряне на СО, СН₃ОН и ДМЕ.
4. Смесените Cu-Mn-Cr/ γ -Al₂O₃ катализатори притежават висока активност по отношение окислението на СО, метанол и ДМЕ. Образците с атомно отношение Cu/(Mn+Cr) 1:5 и атомно отношение Mn/Cr <0.25 в активната фаза могат да осигурят пълно окисление на СО, СН₃ОН и ДМЕ и могат да бъдат добра основа за получаването на промишлен катализатор за изгаряне на отпадни газове от производството на формалдехид.
5. Активната фаза на смесените Cu-Mn-Cr/ γ -Al₂O₃ катализатори съдържа най-малко шест съединения в зависимост от атомното отношение Cu/Mn/Cr - CuO, Cr₂O₃, MnO₂, Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄, Mn_{1.5}Cr_{1.5}O₄ и CuCr₂O₄. Химичният състав оказва силно влияние върху каталитичните свойства, като това влияние е различно по отношение на различните процеси.
6. Замяната на мангана с лантан до 20 % в смесените Cu-Mn-La/ γ -Al₂O₃ катализатори с атомно отношение Cu/(Mn+La) 1:5 води до повишаване на каталитичната активност при окислението на СО, СН₃ОН и ДМЕ. При образците с атомно отношение Cu/(Mn+La) 2:1 замяната на мангана с лантан в целия концентрационен интервал води до намаляване на окислителната активност по отношение и на трите компонента.
7. Модифицирането на нанесени Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ оксидни материали със злато води до значителна промяна на реактивоспособността им. Високата активност е резултат от наличието на фино дисперсни златни частици и фаза от нестехиометричен шпинел с подобрени окси-редукционни свойства. Материалът с атомно отношение Cu/Mn 1:5 е подходящ носител за получаването на високоактивни, стабилни и икономически конкурентни златни катализатори за почистване на газовете от СО при стайна температура.

Научни публикации

1. D. Dimitrov, **E. Kolentsova**, “*Oxidation of CO and volatile organic compounds on supported copper-manganese catalysts*”. Scientific works volume LX “Food and technologies – 2013” 18-19 October 2013, Plovdiv.
2. D. Dimitrov, **E. Kolentsova**, K. Ivanov, “*Influence of catalyst composition on CO and VOCs oxidation over Cu-Mn/ γ -Al₂O₃*”, Journal of international scientific publications: Ecology & Safety Volume 8, pp. 504-510, 2014.
3. K. Ivanov, **E. Kolentsova**, D. Dimitrov, “*Alumina supported copper-manganese catalysts for combustion of exhaust gases: Effect of preparation method*”, World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering Vol:9, No:4, pp. 548-557, 2015.
4. K. Ivanov, **E. Kolentsova**, D. Dimitrov, P. Petrova, T. Tabakova, “*Alumina supported Cu-Mn-Cr Catalysts for CO and VOCs Oxidation*”, World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering Vol:9, No:5, pp. 605-612, 2015.
5. K. Ivanov, **E. Kolentsova**, D. Dimitrov, G. Avdeev, T. Tabakova, “*Alumina supported copper-manganese catalysts for combustion of exhaust gases: Catalysts characterization*”, World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering Vol:9, No:6, pp. 692-697, 2015.

Изнесени доклади и участия в научни конференции в страната и чужбина

1. Д. Димитров, **Е. Коленцова**, Научна конференция с международно участие „Хранителна наука, техника и технологии”, Университет по хранителни технологии, “*Oxidation of CO and volatile organic compounds on supported copper-manganese catalysts*”, Пловдив, 2013.
2. **Е. Коленцова**, Студентска научна конференция „Предизвикателства в химията”, ПУ „Паисий Хилендарски”, “*Изследване каталитичната активност на Cu-Mn оксидни катализатори за окисление на CO, метанол и диметилов етер*”, Пловдив, 2013 (устен доклад).
3. D. Dimitrov, **E. Kolentsova**, K. Ivanov, “*Influence of catalyst composition on CO and VOCs oxidation over Cu-Mn/ γ -Al₂O₃*”, 23rd International Conference Ecology & Safety, Елените, 2014.
4. **Е. Коленцова**, П^{ра} Научна конференция за студенти и докторанти „Предизвикателства в химията”, ПУ „Паисий Хилендарски”, “*Влияние състава на катализаторния комплекс върху каталитичната активност на Cu-Mn-Cr смесени оксиди*”, Пловдив, 2014.
5. K. Ivanov, **E. Kolentsova**, D. Dimitrov, “*Alumina supported copper-manganese catalysts for combustion of exhaust gases: Effect of preparation method*”, 17th International Conference on Chemical Engineering and Technology, Lisbon, 2015.
6. K. Ivanov, **E. Kolentsova**, D. Dimitrov, P. Petrova, T. Tabakova, “*Alumina Supported Cu-Mn-Cr Catalysts for CO and VOCs Oxidation*”, 17th International Conference on Chemical Engineering and Technology, Tokyo, 2015.
7. K. Ivanov, **E. Kolentsova**, D. Dimitrov, G. Avdeev, T. Tabakova, “*Alumina supported copper-manganese catalysts for combustion of exhaust gases: Catalysts characterization*”, International Conference on Chemical Engineering and Applications, Venice, 2015.

8. T. Tabakova, **E. Kolentsova**, D. Dimitrov, P. Petrova, Y. Karakirova, G. Avdeev, D. Nihtianova, K. Ivanov, A.M. Venezia, “*Effect of Au and Ag on the performance of alumina supported Cu-Mn catalysts for CO and VOCs oxidation*”, XII European Congress on catalysis, Kazan, 2015.

9. **E. Kolentsova**, D. Dimitrov, V. Idakiev, T. Tabakova, K. Ivanov, “*Alumina-supported Cu-Mn-Co catalysts for CO and VOCs oxidation*” Eleventh International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Varna, 2015.

10. T. Tabakova, **E. Kolentsova**, D. Dimitrov, K. Ivanov, P. Petrova, Y. Karakirova, M. Manzoli, A. M. Venezia, G. Avdeev, “*CO and VOCs oxidation over alumina-supported Cu-Mn catalysts: promotional role of gold or palladium*”, Eleventh International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Varna, 2015.

11. I. Ivanov, **E. Kolentsova**, K. Ivanov, P. Petrova, Y. Karakirova, G. Avdeev, T. Tabakova, V. Idakiev, “*WGS catalytic activity of alumina-supported copper-manganese catalysts: effect of Cu/Mn ratio and gold addition*”, Eleventh International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Varna, 2015.