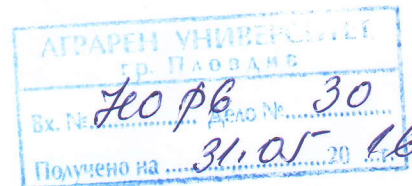


РЕЦЕНЗИЯ



Върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ по област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление: 4.2. Химически науки, научна специалност - Неорганична химия (01.05.02).

Автор на дисертационния труд: Елица Николова Коленцова, редовна докторантка към катедра „Обща химия“ при Аграрен университет - Пловдив

Научни ръководители: Проф. д-н Красимир Иванов
Проф. д-р Татяна Табакова

Тема на дисертационния труд: Нанесени метал-оксидни и оксидни катализатори за окисление на СО и летливи органични съединения

Рецензент: Доц. д-р Стефан Василев Кръстев, научна организация - Аграрен университет, област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление: 4.2. Химически науки, научна специалност - Неорганична химия (01.05.02). Назначен за председател / член на научното жури със заповед № РД 16-493/20. 04. 2016 г. на Ректора на Аграрен университет

1. Кратко представяне на кандидата

Елица Николова Коленцова е родена на 03 май 1983 г. в гр. Пловдив. През 2006 г. придобива бакалавърска степен от Пловдивски университет “Паисий Хилендарски”, с квалификация Химик и учител по химия. През 2008 г. придобива магистърска степен от Пловдивски университет “Паисий Хилендарски” с квалификация Химик. През периода 2007 – 2011 г. работи като учител по химия в СОУ “Димитър Матевски”, гр. Пловдив. През 2013 г. въз основа на успешно издържан конкурс е зачислена за редовен докторант в кат. „Обща химия“ при Аграрен университет – Пловдив. На 25.03.2016 г. е отчислена с право на защита. Водила е упражнения по неорганична и аналитична химия на редовни и задочни студенти.

2. Актуалност на проблема.

Темите, свързани с намаляването на вредните за околната среда емисии са изключително актуални и представляват едни от най-важните световни проблеми през последните десетилетия. Основна съставна част от тези емисии, които са съпътстващ компонент от различни промишлени инсталации са СО и летливите органични съединения (ЛОС). Основният, известен и приложим начин за решаване на тези проблеми е каталитичното окисление. На лице е обективна необходимост от прилагането на нови технологии и разработването на нови материали, използвани като катализатори на тези процеси с по-висока каталитична активност, по-дълъг период на работа и по-добра устойчивост на каталитични отрови. Особено актуални и перспективни са изследванията, насочени към получаване на нанесени наноразмерни златни катализатори и тяхното охарактеризиране, с което могат да бъдат решени и част от дискуссионните въпроси, свързани с важните за практиката процеси на каталитично окисление на СО и ЛОС.

3. Цел задачи, хипотези и методи на изследване.

Ефективни катализатори за пълното окисление на СО и ЛОС са благородните метали (предимно Pt, Pd), но високата им цена и чувствителност към редица каталитични отрови води до интерес към алтернативни решения, свързани с прилагането на нови технологии и разработването на нови материали на базата на смесени оксидни и модифицирани с благородни метали катализатори. Това определя и **основната цел** на изследването, а именно разработването на високоефективни катализатори на базата на нанокomпозитни метал-оксидни и оксидни материали за обезвреждане на токсични газови емисии от стационарни индустриални инсталации, главно на основата на нанесени на носител CuO-MnO_2 катализатори, модифицирани с оксиди на Cr, La и някои благородни метали (Ag и Au).

Основният 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.

Реализирането на поставената в дисертацията цел изисква решаването на няколко конкретни задачи, свързани със синтезирането на различни нанесени оксидни катализатори от системите: CuO-MnO_2 ; $\text{CuO-(MnO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3)$; $\text{CuO-(MnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3)$; синтез на модифицирани с благородни метали оксидни катализатори от типа CuO-MnO_2 , пълно физико-химично охарактеризиране и изследване на каталитичните им свойства. Оценяване на възможностите и селекцията на най-добрите катализаторни образци за практическото им приложение при обезвреждане на токсичните компоненти в отпадните газове при

производството на формалин.

Изборът на конкретния метод зависи от поставените цели, вида на катализатора и каталитичната реакция. Получаването на катализаторни образци е извършено по два метода - мокро импрегниране, който осигурява равномерно нанасяне на активната фаза върху носителя и отлагане чрез утаяване. За изследване на каталитичната активност е конструирана специална двустепенна апаратура, позволяваща затворен цикъл на работа в съответствие с изискванията за пълното изгаряне на токсичните компоненти, съдържащи се в изследваните газови смеси. За охарактеризиране на катализаторните образци са използвани съвременни физико-химични методи като: прахов рентгеноструктурен анализ, термичен анализ, трансмисионна електронна микроскопия, определяне на текстурните характеристики, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс и др. Редукционното поведение е изследвано с помощта на температурно-програмирана редукция (ТПР).

Като цяло, в методично отношение дисертационният труд е изграден правилно. Използваната методология е адекватна на поставените цели и задачи.

4. Онагледяване и представяне на получените резултати.

Представената за разглеждане дисертация е напечатана на 169 страници и включва 17 таблици и 119 фигури. В композиционно отношение е структурирана в четири основни глави: I. Анализ на състоянието на проблема. Задачи на изследването; II. Методика на експерименталното изследване; III. Обработка на опитните данни и анализ на резултатите и IV. Обобщени резултати и изводи. Най-голяма по обем е глава III: Обработка на опитните данни и анализ на резултатите – 101 страници, което представлява 60% от обема на цялата дисертация. Библиографията включва 160 източника, от които 159 на латиница и 2 на кирилица.

5. Обсъждане на резултатите и използвана литература.

Анализът на литературата е много добре структуриран. В рамките на 4.раздела в обем 29 страници са обсъдени резултатите от 112 научни публикации. Подробно са описани въздействията на СО и ЛОС върху околната среда и човека, различните методи за тяхното неутрализиране, съществуващите катализатори и изследванията върху перспективни каталитични системи и основните методи за тяхното получаване и охарактеризиране.

Анализът на представения дисертационен труд показва, че е проведено едно задълбочено изследване върху получаване на нови материали, използвани като

катализатори за пълното окисление на вредни емисии изпускани от производствени инсталации. Докторантката задълбочено и с компетентност анализира получените резултати, като ги съпоставя с известните изследвания от литературата. Интерпретирането на представените резултати за влиянието на природата на носителя, съставът на активната фаза и термичната обработка върху каталитичните свойства на получените образци дават логично обяснение за корелацията с каталитичните им свойства. Резултатите от окислението на CO, CH₃OH и (CH₃)₂O върху Si-Mn/ γ -Al₂O₃ катализатор с атомно отношение Cu/Mn = 1:2, потвърждават установената от много изследователи висока активност на образците с този състав при окислението на CO. 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 диметилов етер. За намиране на оптималния състав на каталитичната система Cu-Mn за едновременно окисление на всички токсични компоненти в отпадните газове от производството на формалдехид, докторантката изследва влиянието на атомното отношение Cu/Mn в активната фаза по отношение на каталитичната активност. Очевидно е, че еднокомпонентните оксиди са по-слабо активни от смесените оксиди като катализатори по отношение на трите изследвани съединения. Очакваният синергичен 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. 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 е и основанието на докторантката да избере като база за следващите изследвания катализаторни образци с подобен състав.

За изясняване причините за каталитичното поведение на синтезираните образци и за обективна оценка на възможността за практическото им приложение са използвани широк набор от инструментални методи за анализ, които включват: термичен анализ, XRD, TPR, HRTEM, EPR. Определени са също текстурните характеристики на носителя и на избрани образци.

В резултат на правилно подбраните методи и богатия литературен обзор са направени изводи, които могат да бъдат отправна точка на бъдещи фундаментални и научно-приложни изследвания.

6. Приноси на дисертационния труд.

Научни приноси:

1. Синтезирани са нанесени $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu-Mn-Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидни катализатори по метода на мокро импрегниране с образуването на наноразмерни шпинелни частици с висока специфична повърхност, с много добре дефинирани мезопори и тясно разпределение на порите по размер. Установено е, че активната фаза на смесените $\text{Cu-Mn-Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатори съдържа най-малко шест съединения в зависимост от атомното отношение Cu/Mn/Cr - CuO , Cr_2O_3 , MnO_2 , $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ и CuCr_2O_4 . Очакванията са химичният състав да оказва силно влияние върху каталитичните им свойства, и в различна степен по отношение на различните процеси.
2. Високата каталитична активност на синтезираните смесени катализатори от типа $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, се дължи на синергичното взаимодействие между медните и мангановите атоми и равномерното разпределение на активната фаза върху повърхността на носителя. Намаляването на медното съдържание до атомно отношение Cu/Mn 1:5 е оптималният вариант за получаването на катализатор за едновременно изгаряне на CO , CH_3OH и ДМЕ.
3. Установено е, че замяната на мангана с лантан до 20 % в смесените $\text{Cu-Mn-La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатори с атомно отношение $\text{Cu}/(\text{Mn}+\text{La})=1:5$ води до повишаване на каталитичната активност при окислението на CO , CH_3OH и ДМЕ. При образците с атомно отношение $\text{Cu}/(\text{Mn}+\text{La})=2:1$ замяната на мангана с лантан в целия концентрационен интервал води да намаляване на окислителната активност по отношение и на трите компонента.

Научно – приложни приноси

4. Смесените катализатори с атомно отношение $\text{Cu}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ 1:5 и атомно отношение $\text{Mn/Cr} < 0.25$ в активната фаза осигуряват пълно окисление на CO , CH_3OH и ДМЕ и могат да бъдат добра основа за получаването на промишлен катализатор за изгаряне на отпадни газове от производството на формалдехид.
5. Модифицирани са със злато нанесени $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидни материали, което води до значителна промяна на реактивоспособността им. Тя 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 CO при стайна температура, които могат да бъдат приложени в практиката.

7. Критични бележки и въпроси.

Въпроси:

1. Високата каталитична активност на смесените катализатори от типа Cu-Mn/ γ -Al₂O₃, се обяснява със синергичното взаимодействие между медните и мангановите атоми. Имате ли идея какъв е механизмът на този синергизъм. Какво стои в основата на този ефект?
2. Може ли да се обобщи при всяка една от разглежданите системи кой е доминиращият фактор - съставът, термичната обработка, съответно специфичната повърхност на катализаторите или приоритетът на факторите е специфичен за всяка система?
3. Твърдението, че показаните във фигурите 3.37., 3.54. и 3.104. резултати разкриват висока хомогенност и равномерно разпределение на медните и манганови йони по повърхността на носителя на синтезирания материал не е убедително въз основа само на представените снимки. Има ли други подкрепящи доказателства за това?

Критични бележки: Дизайнът и форматирането на многобройните фигури не е еднакъв. Повечето означения към фигурите са на английски език, с различен размер, шрифт и абревиатури, които не винаги са разбираеми. Тези технически несъответствия са в рамките на допустимото и не се отразяват на общото добро впечатление. Конкретни критични бележки към същността на представената дисертация нямам. Препоръчвам на докторантката в бъдеще да стесни фронта на научните си изследвания, като съсредоточи усилията си и задълбочи изследванията си върху най-перспективните катализаторни системи, изясняване кинетиката на протичащите процеси, механизмите на каталитичното им действие и причините за различното им поведение.

8. Публикувани статии и цитирания.

Основните резултати от дисертационния труд са оформени в 5 научни публикации, /1 на български език и 4 на английски език/. Изнесените доклади и участия в научни форуми в

страната и чужбина са 11, от които 8 на английски език. Представеният автореферат е в обем 39 страници, 47 фигури и 4 таблици и отразява обективно структурата, съдържанието и основните положения на дисертационния труд. Данни за цитати не са представени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на направения анализ на представената дисертация от докторантката Елица Коленцова считам, че тя е усвоила методите за синтез, охарактеризиране, изпитване на каталитичните свойства на материалите и интерпретиране на получените резултати. Представеният дисертационен труд напълно отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и правилника на АУ за неговото приложение. Свидетел съм, че представените резултати са плод от нейното непосредствено лично участие в изследователския процес. Освен научната дейност, на докторантката Елица Коленцова е възлагана и преподавателска работа – извеждане на упражнения със студенти по неорганична и аналитична химия, което ѝ е дало възможност да подобри своите педагогични умения.

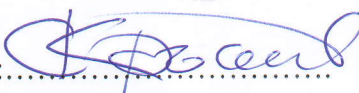
Всичко това ми дава основание да оценя **ПОЛОЖИТЕЛНО** цялостната ѝ дейност.

Позволявам си да предложа на почитаемото Научно жури също да гласува положително и да присъди на Елица Коленцова образователната и научна степен „доктор“ по научната специалност **Неорганична химия**.

Дата: 27.05.2016 г.

гр. Пловдив

РЕЦЕНЗЕНТ:.....


(Доц. д-р Стефан Кръстев)