

АГРАРЕН УНИВЕРСИТЕТ	
гр. ПЛОВДИВ	
Вх. №	70 ф6 40
Дело №	
Получена на	31.05.16

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен "доктор" по област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика; професионално направление: 4.2 „Химически науки“; научната специалност 01.05.02 - Неорганична химия

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

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

Рецензент: доц. д-р Силвия Живова Тодорова, Институт по катализ-БАН
Област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика
Професионално направление: 4.2 „Химически науки“
Научна специалност: 01.05.16 Химична кинетика и катализ

определен/а за член на научното жури със заповед № РД-16-493/20.04.2016 год. от Ректора на АУ.

1. Кратко представяне на кандидата.

Елица Николова Коленцова завършва висшето си образование през 2008 г. в ПУ „Паисий Хилендарски“, специалност „Хранителна химия“ с образователната степен Магистър. Общият успех от дипломата е "Отличен 6.00". В периода януари 2007 г. – септември 2011 г. е учител в СОУ „Димитър Матевски“, гр. Пловдив. След успешно положен кандидат докторантски изпит, Елица Коленцова е зачислена като редовен докторант по специалност 01.05.02 - Неорганична химия към катедра „Обща химия“ на Аграрен университет – Пловдив.

Личните умения на докторантката включват работа със съвременни компютърни програми и добро писмено и говоримо владение на английски език (сертификат за ниво B2)

2. Актуалност на проблема.

Дисертационният труд на Елица Коленцова е насочен към един от най-актуалните и сериозни екологични проблеми, а именно намаляване на вредните емисии от въглероден оксид (СО) и летливи органични съединения (ЛОС). Замърсяването на атмосферата и изменението на качествения ѝ

състав е глобален проблем, предизвикан предимно от повишената концентрация във въздуха на емисии от човешката дейност. Едни от компонентите, които водят до замърсяване на атмосферния въздух са СО и летливите органични съединения. Те са сред основните замърсители в ниската атмосфера над градовете и тяхното освобождаване трябва да бъде строго регламентирано. С протокола от Гьотеборг през 2006 г. беше определено, че максималното ниво на емисиите от ЛОС в страните от ЕС до 2020 г. трябва да се намали наполовина в сравнение с базовата 2000 година. С директива 2008/50/ЕС за качеството на въздуха, се въвеждат и нови норми на допустимост на замърсеността на въздух с СО, NO_x, SO₂, ЛОС, фини прахови частици и други замърсители.

Производството на формалдехида е едно от най-мощните в света и в частност в България. Основните замърсители, отделяни в атмосферата при това производство са СО, ДМЕ (диметилов етер), метанол и формалдехид. Съдържанието на СО и ДМЕ са съответно 1.0 – 1.4 % и 0.3 – 0.5 %, метанолът и формалдехида са в по-малки количества. Очистването на отпадните газове се осъществява посредством каталитично изгаряне. Проблемът с елиминирането на СО, метанола и формалдехида е сравнително по-лесен за решаване с използване на оксидни катализатори на основата на CuO. Молекулата на ДМЕ е по-стабилна и трудна за деструкция. Това налага търсене на нови по-ефективни каталитични системи. Катализаторите за пълно окисление на ЛОС се разделят на три групи: 1) благородни метали; 2) метални оксиди или нанесени метални оксиди на преходни елементи; 3) смеси от благороден метал и оксид на преходни елементи. Катализаторите на основата на благородни метали са активни в реакции на пълно окисление на ЛОС и СО. Тяхната ограничена наличност, висока цена и лесно отравяне отдавна мотивира търсенето на подходящи техни заместители. Металните оксиди на преходните елементи са подходящи техни заместители и по отношение на селективността понякога ги превъзхождат. В последно време се работи много и върху катализаторите на основата на благороден метал и оксид на преходен метал, като очакването е полученият катализатор да притежава предимствата и на двата компонента. Интересът към златните катализатори рязко нараства след 1987 г., когато е показано, че наноразмерни златни чистички са високо активни в реакцията на нискотемпературно окисление на СО. Поради уникалните си свойства, златните катализатори продължават да са обект на задълбочени изследвания и сериозно предизвикателство пред учените. Съчетаването на злато с оксиди на преходни метали се очаква да доведе до получаването на катализатори с уникални свойства.

Освен, че е в едно от най-модерните направления на катализа-екологичният катализ, дисертацията е насочена и към едни от най-модерните и най-широко изследвани катализатори в днешно време, а именно наноразмерни оксидни системи и наноразмерни златни катализатори.

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

Уводът дава кратка но съдържателна картина за вредното въздействие на СО и ЛОС, обоснована е актуалността на проведените изследвания и ясно мотивирани насоките на изследването.

В литературният обзор е направен подробен анализ на състоянието на изследванията по отношение на катализаторите за пълно окисление на СО и ЛОС. Подробно са описани съществуващите типове катализатори за тези процеси, като са посочени предимствата и недостатъците на всеки един от тях. Оформянето на литературният обзор показва умението на докторантката да борави с научна литература и да прави критична преценка на съществуващите данни. Въз основа на направения задълбочен анализ на литературата и предишния опит на изследователската група, в която работи докторантката, е формулирана целта на дисертацията: разработване на високоефективни катализатори на базата на нанокмползитни метал-оксидни и оксидни материали за обезвреждане на токсични газови емисии от стационарни индустриални инсталации. За реализиране на основната цел са дефинирани няколко конкретни задачи:

- Синтез на нанесени оксидни катализатори от системата CuO-MnO_2 в целия концентрационен интервал.
- Синтез на серия оксидни катализатори, при които част от MnO_2 се замества с Cr_2O_3 или La_2O_3 .
- Модифициране на оксидни CuO-MnO_2 системи с благородни метали.
- 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.

За синтез на катализаторните образци, докторантката се е насочила към използване на традиционни, но осигуряващи добра възпроизводимост методи, като импрегниране с воден разтвор на съответните соли или нанасяне чрез утаяване. Получените нови материали са охарактеризирани със съвременни и модерни физикохимични методи (рентгено фазов анализ, трансмисионна електронна микроскопия, РФС, ТПР, ЕПР, определяне на специфичната повърхност), като по този начин е получена задълбочена информация за обемните и повърхностните свойства на катализаторите. Каталитичните изпитания са проведени в многофункционална апаратура, включваща три реактора, работещи самостоятелно или в комбинация – изотермичен, адиабатичен и псевдоизотермичен. Това позволява работа при условия максимално близки до реалните. Подробно са докладвани параметрите на провеждане на каталитичните тестове. Смятам като особено предимство на представените изследвания, факта, че каталитичното окисление на СО и ЛОС е проследено в смес, в която присъстват едновременно всички замърсители отделяни в отпадните газове от производството на формалин. Добре известен е факта, че каталитичното поведение на даден катализатор по отношение на един или друг компонент, зависи от присъствието на водни пари или други вещества в системата.

В експерименталната част подробно са описани, както използваните методи и условията на синтез на изследваните катализатори, така и физико-химичните методи на охарактеризиране. Подбраните методи на синтез, охарактеризиране и каталитични изпитания позволяват постигането на поставените цели и получаването на оригинални научни резултати.

4. Онагледеност и представяне на получените резултати.

Представеният дисертационен труд съдържа 169 страници, включени са 119 фигури и 17 таблици. Всички фигури и таблици са представени прецизно, което позволява лесно четене на дисертацията и бързо вникване в експерименталните данни. Библиографията обхваща 160 литературни източника. По обем, структура и оформяне, дисертационната работа съответства напълно на изискванията за образователна и научна степен "доктор".

5. Обсъждане на резултатите и използвана литература.

Резултатите са оформени в четири логично свързани глави, следвайки поставените задачи. Подбора на носител, количество активна фаза, съотношение на отделните елементи в активната фаза, метода на получаване, температурите на калциниране, са стриктно мотивирани. При подбора на носителите, докторантката се е насочила към такива, които са широко използвани в практиката. След установяване, че най-подходящият носител е чистият $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, изследванията са насочени към оптимизиране на състава и предварителната обработка на катализаторните образци. Варирани са редица параметри (съотношението Cu/Mn , съдържанието на активната фаза, температура на предобработка), като по този начин е получен голям набор от експериментални данни, даващ пълна картина за избраната каталитична система и позволяваща оптимизиране на катализатора. Установено е, че по отношение състава на активната фаза на нанесени $\text{Cu-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатори има две области, представляващи интерес: атомно отношение Cu/Mn около 2:1 за пълното окисление на СО и ЛОС и атомно отношение Cu/Mn около 1:5 - за окисление на ДМЕ. Следващите изследвания са на база на тези катализаторни образци, като е добавен трети компонент (хром или лантан) към активната фаза. Ясно са обосновани причините, поради които докторантката се е насочила към тези елементи. Хромът е избран поради факта, че системата Cu-Cr е висока активна за пълно окисление на СО и въглеводороди, като няма ясна по отношение на активните центрове. Основната идея е да се получи нова смесена Cu-Mn-Cr каталитична система, която да комбинира предимствата на двете каталитични системи Cu-Mn и Cu-Cr , като проявява висока активност и селективност за едновременното окисление на СО, метанол и ДМЕ. Внасянето на La, повишава термичната стабилност на катализаторите. Посредством варирането на съдържанието на хром или лантан са установени най-перспективните състави. В последната глава от

дисертацията, докторантката се е спряла върху модифицирането на най-перспективните оксидни Cu-Mn със злато и сребро.

Тълкуването на експерименталните данни е съпоставяно с данни за подобни системи в литературата, като винаги е правена критична оценка.

Изследваните системи са достатъчно сложни, поради факта, че включените елементи образуват по между си редица фази, някои от които трудни за дефиниране. Въпреки това посредством използването на редица модерни физикохимични методи, докторантката прави ясна корелация между каталитичната активност на отделните системи и текстурните и структурни свойства, дисперсност, влияние на вида на оксидния компонент, носителя, метода на синтез и предварителната обработка, редуccionните свойства.

6. Приноси на дисертационния труд.

Дисертационният труд има приноси от теоретичен и научно-практичен характер. Получена е една широко обхватна картина относно факторите (вид на носителя, количество активна фаза, съотношение Cu/Mn, наличие на добавка от трети елемент, предварителна обработка), които водят до получаването на катализатори с висока активност по отношение на едновременното окисление на токсичните компоненти, съдържащи се в отпадните газове от производството на формалин: CO, метанол и ДМЕ.

Научни приноси

1. Методът на мокрото импрегниране е подходящ подход за синтеза на нанесени Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ оксидни материали, проявяващи висока активност за окисление на CO, метанол и ДМЕ. 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. Оптималният състав на Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ оксидни материали, при който се постига едновременно изгаряне на CO, CH₃OH и ДМЕ е атомно отношение Cu/Mn 1:5.

2. Модифицираните с Cr, Cu-Mn / γ -Al₂O₃ катализатори притежават висока активност по отношение окислението на CO, метанол и ДМЕ. Най-перспективни са образците с атомно отношение Cu/(Mn+Cr) 1:5 и атомно отношение Mn/Cr <0.25 в активната фаза, които могат да осигурят пълно окисление на CO, CH₃OH и ДМЕ и могат да бъдат добра основа за получаването на промишлен катализатор за изгаряне на отпадни газове от производството на формалдехид. В зависимост от атомното отношение Cu/Mn/Cr, активната фаза на смесените Cu-Mn-Cr/ γ -Al₂O₃ катализатори е комбинация от най-малко шест съединения - 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.

3. Замяната на мангана с лантан до 20 % в смесените Cu-Mn катализатори с атомно отношение Cu/Mn 1:5 води до повишаване на каталитичната активност при окислението на CO, CH₃OH и ДМЕ. При образците с атомно отношение Cu/Mn 2:1 замяната на мангана с лантан в целия концентрационен интервал води да намаляване на окислителната активност по отношение и на трите компонента.

4. 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. Модифицирането на Cu-Mn оксидна система с атомно отношение Cu/Mn 1:5 е подходящ за получаването на високо активни, стабилни и икономически конкурентни златни катализатори за очистване на газовете от CO при стайна температура.

Научно-приложни приноси

Представените в дисертацията изследвания, като цяло са насочени към един реален за страната ни проблем - очистване на отпадни газове от формалдехидното производство. Предложени са два типа катализатори, които могат да имат добър потенциал като промишлени катализатори за изгаряне на отпадни газове от това производство. Първият тип, това е системата Cu-Mn-Cr/ γ -Al₂O₃, с атомно отношение Cu/(Mn+Cr) 1:5 и Mn/Cr <0.25 в активната фаза. Изследванията при условия, близки до промишлените показват, че тези образци притежават висока активност по отношение окислението на CO, метанол и ДМЕ. Вторият тип катализатор, това е система Au/Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ (Cu/Mn 1:5), която е високо ефективна за нискотемпературно окисление на CO и метанол и би била основа за получаване на икономически изгодни конкурентни златни катализатори за очистване на отпадни газовете от тези замърсители.

7. Критични бележки и въпроси.

1. Смятам, че би било от полза най-перспективните образци да бъдат охарактеризирани физико-химично след реакция. Това би дало отговор на въпроса за промените, които настъпват с отделните повърхностни фази по време на реакция.
2. Не става ясно количеството на благородния метал в катализаторните образци.
3. В повечето случаи повишената каталитична активност на един или друг образец се свързва с наличието на фино дисперсни оксидни фази и подобрена редуцируемост. Как се обяснява тази връзка?
4. Как е определен средният размер на частиците от рентгеновите дифрактограми, там където е било възможно?
5. В глава III, раздел 4, на няколко места е употребен изрази „злато-съдържащите катализатори върху носители с атомно отношение Cu/Mn 2:1 и 1:5“. Тъй като самата система Cu-Mn/ γ -Al₂O₃ проявява и то доста добри

каталитични свойства, по-правилно е да се употреби „модифицирани с благородни метали оксидни системи“, както е озаглавен и самият раздел.

6. На Фиг. 3.71. и Фиг. 3.72. липсва обозначение на дифракционните линии на фазите.

7. При оформяне на литературата докторантката е възприела, освен изписването на авторите и списанието и заглавието на самата работа. Това много улеснява при проверка правилността на цитираната литература. При няколко от цитираните източници липсва заглавието, напр. 115, 116, 135, 136.

Направените забележки в никакъв случай не омаловажават огромната експериментална работа извършена от докторантката, а имат за цел да подпомогнат бъдещата ѝ научна работа.

8. Публикувани статии и цитирания.

Общия брой публикации на докторанта е 5. По темата на дисертационния труд е докладвано на 11 научни форума, 8-международни и 3 национални, изнесен е един устен доклад. В публикациите Елица Коленцова е втори автор, което явно показва, че нейният принос в разработването на научните изследвания е основен. Не са представени данни за цитати върху публикациите, включени в дисертацията. Представеният автореферат отразява обективно структурата и съдържанието на дисертационния труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

В хода на работата по дисертацията Елица Коленцова е усвоила практически основните съвременни техники и методи за синтез и анализ на катализатори. Смятам, че е постигната висока образователна степен на докторантурата, тъй като докторантката е почерпила опит и знания в катедра с високо научно ниво.

Въз основа на научените и приложените от докторантката различни методи на изследване, правилно изведените експерименти, направените обобщения и изводи считам, че представеният дисертационен труд отговаря на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на Аграрния университет за неговото приложение, което ми дава основание да го оценя **ПОЛОЖИТЕЛНО**.

Позволявам си да предложа на почитаемото Научно жури също да гласува положително и да присъди на **Елица Николова Коленцова** образователната и научна степен **“доктор”** по научната специалност 01.05.02 - Неорганична химия.

Дата: 25.05.2016 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:

гр. София


(доц. д-р С. Тодорова)