

## **Авторска справка**

за приносния характер на трудовете на

**доц. д-р Юрий Ангелов Кълвачев**

представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” по професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химична кинетика и катализ”, за нуждите на лаборатория „Нови хетерогенни катализатори за чиста енергия и опазване на околната среда”, обявен в ДВ бр. 103 от 27.12.2016 г.

Микро- и мезопорестите материали са уникални с комбинацията си от наличие на киселинно-базични центрове и пори, което ги прави изключително подходящи за използване им като катализатори или носители за катализатори, адсорбенти и йонообменици. Многообразието от кристални структури (над 230 синтезирани вида до сега), възможността за изоморфно заместване на силиция и алуминия в решетката на зеолитите, варирането на компенсиращите катиони в рамките на алкалните и алкалоземни елементи прави тези материали подходящи в използването им в редица реакции като се търси подходящата структура и състав за всеки отделен процес. Трябва да се подчертаят и другите предимства на тези материали – висока киселинна и термична стабилност, липса на корозионни ефекти при работа с тях (за разлика от течните минерални киселини), висока специфична активна повърхност, многобройни възможности за модифициране на повърхността им.

Тематиките на публикациите, обхванати от справката, включват синтезни техники за получаване на микро- и мезопорести материали, тяхното модифициране в

зависимост от процесите за които се използват, тяхното охарактеризиране и приложение.

### **1. Синтез на наноразмерни зеолити – публикации № 5, 6, 8, 13, 14**

Външната повърхност на зеолитите е незначителна в сравнение със специфичната повърхност, дължаща се на системи от канали и микропори. Това е и причина за по-високата степен на химичните реакции, протичащи в микропорите в сравнение с тези на повърхността. Ето защо намаляването размера на кристалните частици на зеолитите е цел, чието постигане води до по висока активна повърхност, до повече активни центрове, разположени на повърхността и достъпни за реагиращите молекули и от там до по-висока каталитична активност. Чрез намаляване кристалния размер се променят и свойствата на материала. Интересът към нанозеолитите произлиза от възможност за вариация на кристалния размер, морфология, голяма активна повърхност, висока стабилност в суспензии, скъсен дифузионен път, както и финна настройка на повърхностни и структурни свойства в зависимост от нуждите. Освен в традиционните зеолитни приложения (катализ, разделяне и адсорбция), наноразмерните представители отварят врати и към много нови възможности под различни форми като колоидни суспензии, оптични тънки филми, мембрани, химични сензори и др. Говорейки за наноразмерни зеолити трябва да се отбележи, че това са образци с големина на отделните кристали под 1000 nm, като индустриално интересни са тези под 200 nm. От основно значение за синтеза на нано зеолити е формиране на голям брой зародиши в изходния синтезен гел. Подбирайки внимателно изходните реагенти и синтезните условия се цели увеличаване на зародишите, тяхното стабилизиране и ограничаване на тяхното агрегиране. Повечето хидротермални синтези на нанозеолити са осъществени от бистри разтвори, формирани от аморфни реагенти в

комбинация със структуроопределящ агент. За формиране на нанозеолитни материали са необходими по меки синтезни условия, температура под 120°C, при които степента на агломерация е значително намалена. Друго предимство на по-ниската температура е намалена скорост при трансформирането на зародишите в кристали и ограничаване разтварянето на едни зародиши за сметка на други. Продължителното кристализационно време, въпреки по-меките синтезни условия, спомага за формирането на по-големи кристали или агрегация на наноразмерните, което е нежелан ефект при синтеза на нанозеолити [5, 6]. Синтезирани са наноразмерни зеолити тип Бета, ZSM-5 и LTA при много меки условия от 30-60°C. Размерът на зеолитните частици е функция от температурата на синтез. В случая на LTA при 35 °C – 50 нм, при 50 °C – 200 нм, при 65 °C – 300 нм, което е много фино регулиране на размера на частиците.

Използван е подход за контрол на зеолитния кристален размер чрез вариране на водното съдържание в изходния гел. С намаляване на водното съдържание се цели ограничаване пространството за разрастване на отделните кристали, както и понижаване разтворимостта на едни зародиши за сметка на други. Добавянето на кристали от желана фаза, т. нар. зародиши, в изходния гел, е друг използван подход в разглежданите работи. Ролята на зародишите е от особено значение за получаване на продукти с определен размер, спомага преимущественото формиране на дадена фаза, повишава скоростта на кристализация и кристалния добив. Чрез добавяне на зародиши е постигнато значително съкращаване на индукционния период както и на последвалото кристализационно време, което намалява от дни до няколко часа [8,13,14]. Намаленият кристален размер се дължи на големия брой внесени зародиши, около които се осъществява израстване на кристалите. Предимство на метода е получаване на високо силициеви образци без използване на ОСОР

(органични структуроопределящи реагенти). Предимство на метода е и формиране на структури с такива съотношения Si/Al, които други методи не позволяват. В работа № 8 са съчетани синтез във флуорна среда с използване на зародиши при синтеза на зеолит тип Бета, с цел да се получи образец без значими дефекти в кристалната решетка, но с малки по размер частици. Синтеза във високо алкална среда, когато за минерализиращ агент се използва  $\text{OH}^-$  анион, е бърз и води до много дефекти в кристалната структура, които се отразяват негативно на каталитичната активност. Дефектите, обикновено са свързани с неравномерно разпределение на алуминия в решетката на зеолита, наличие на силанолни „гнезда“ (места без алуминий), а се знае, че мостовите хидроксилни групи, които се намират между силициевите и алуминиеви тетраедри са носители на киселинния характер на зеолитите и отговорни за каталитичната активност. Тези недостатъци се избягват при синтез във флуорна среда, когато като минерализиращ агент се използва  $\text{F}^-$  анион, където се получават кристали без посочените дефекти в кристалната решетка. Този метод има други недостатъци – процеса е бавен (над 10 дни) и това го прави икономически много неизгоден, а и получените кристали са много големи по размер – достигащи 50 – 100 микрометра. Ето защо е предложен метод съчетаващ флуорната среда с присъствие на зародиши до 10 тегл. %, което не само прави процеса на получаване на зеолит Бета по-бърз, но основното предимство е, че получения продукт е с много по-добри свойства. Получените частици са с размери в нанометричната област – 300-400 нанометра. Каталитичната активност на този образец е изпитана в реакцията на трансформация на *m*-ксилен и е по-висока от образца синтезиран в алкална среда, поради по-добрите киселинни свойства на образца. Освен това и разпределението на получените продукти е в полза на

продуктите на изомеризация (орто и пара-ксилени), а не на други странични реакции (триметилбензен и толуен).

## **2. Синтез и приложение на мезопорести материали - публикации № 4,10, 16,18**

Предложен е метод за синтез на мезопорест циркониев диоксид, който е допълнително сулфатиран с оглед на увеличаване на киселинните му свойства и използването му за хетерогенен катализатор, особено в реакциите на изомеризация на алкани. Изследването на текстурните свойства, чрез физисорбция на азот и киселинните свойства чрез крекинг на кумен, показват наличието на силни Брьонстедови киселинни центрове, което прави материала подходящ за катализатор [4].

Материали със сходен състав са използвани за катализатори за естерифициране на леулинова киселина с етанол и n-бутанол [16,18]. Реакциите на естерифициране се благоприятстват от силно кисели катализатори. Циркониев диоксид нанесен на силициев мезопорест носител KIL-2 е тестван в реакцията на естерифициране на леулинова киселина. Тази киселина е основна съставка в лигниноцелулозната биомаса, а естерите ѝ могат да се използват за производство на биогориво. Киселинността на образеца е повишена чрез сулфатиране на циркониевия диоксид. Киселинността на образците зависят не само от количеството нанесен циркониев диоксид, но и от неговата дисперсност. Ролята на мезопорестия носител е в предпазване на сулфатирания циркониев диоксид от десулфатиране по време на реакцията на естерификация [16]. Сулфатиран мезопорест циркониев диоксид, приготвен в присъствие на ОСОР (хексадецилтриметил амониев бромид) показва висока каталитична активност при естерификация на леулинова киселина [18]. Полученият образец е наноразмерен с висока специфична повърхност. Тук

мезопорестата структура на катализатора отново предпазва образеца от десулфориране и след 8-ия час на реакцията активността достига близо 90 %.

Мезопорести материали са използвани за носители на лекарствени средства с цел контролирано изпускане на лекарствения продукт в организма [10]. Сравнено е времето за изпускане на мезопорести чисто силициеви материали SBA-15 и MCM-41 и микропорест материал – зеолит Y на нанесен ресвератрол. Времето за усвояване от организма зависи от размера на порите на използвания носител и чрез вариране на размера на порите може да се контролира времето на действие на лекарствения препарат.

### **3. Синтез и приложение на зеолит-полимер хибридни материали - публикации № 7, 9, 12, 19.**

Синтез на наноразмерни зеолити и нанотръбички за получаване на хибридни материали с полимери е осъществен с оглед на използване на получените материали за мембрани за разделяне на газове [9] или на материали с подобрени електрични, механични и термични свойства [7,12,19]. Тук предизвикателството е елиминиране на дефектите на контактната повърхност между молекулното сито и полимера и контрола на микроструктурата на субнанометрично ниво. Това се постига чрез използване на зеолитни частици с размери в нано-областта и чиято повърхност е модифицирана така, че да се благоприятства взаимодействието с полимерната матрица. При малките размери на зеолитните частици се увеличава активната повърхност на зеолита, която взаимодейства с полимера. По този начин зеолита се корпорира ефективно в полимерната структура. Успешно е синтезиран наноразмерен зеолит тип LTL със среден размер на частиците 200 нм и е използван за създаване на композитен тънък филм с полиимид. Зеолита се вкарва по време на синтеза на самия полиимид,

като използваните количества зеолит са 10, 20 и 30 тегловни процента. С цел по-добро взаимодействие между органичната и неорганична част на композитния материал зеолита е силалиран предварително с 3-амино пропил триетокси силан. Получените материали дори и с 30 % зеолит са гъвкави, механично здрави, високо термоустойчиви (с температура на началото на термично разлагане над 450°C) и с ниска диелектрична константа. По отношение на пропускливостта на газове тестовете показват, че материалите с по-високо съдържание на зеолит L имат по-висока пропускливост по отношение на газове с малки молекули (кислород, азот, въглероден диоксид).

#### **4. Синтез на зеолити от пепел, получена от изгаряне на въглища - публикации № 1 и 15**

Работите са свързани с дисертационния труд на асистент Борислав Барбов, чиято защита предстои (научен ръководител доц. д-р Юрий Кълвачев). Изследван е състава на пепел от изгаряне на въглища в български ТЕЦ „Марица Изток 2”. Установено е, че пепелта съдържа 52.66 %  $\text{SiO}_2$  и 23.37 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , което прави този материал подходящ за синтез на зеолити. Успешно е синтезиран зеолит X от летлива пепел чрез използване на двустадиен процес – първоначално стапяне на пепелта с натриева основа в подходящо съотношение при 550°C за 1 час и последващ хидротермален синтез чрез добавяне на вода към сместта в автоклав при 90°C за 2-4 часа. Депозирането на пепел около ТЕЦ-ове при изгаряне на въглища създава огромен екологичен проблем в световен мащаб, тъй като се депозират тонове пепел. Тяхното оползотворяване чрез превръщането им в продукт с висока добавена стойност е начин за разрешаване на този екологичен проблем.

С цел разрешаване на друг екологичен проблем е изследван адсорбционния капацитет на получения зеолит по отношение на въглероден диоксид. ТЕЦ-овете, които

горят въглища са най-големите замърсители с въглероден диоксид – основния газ, причиняващ парниковия ефект. Установено е, че адсорбционния капацитет на така получения зеолит е сравним с този на зеолит NaX, получен от чисти химикали, което го прави много подходящ за адсорбция на CO<sub>2</sub> и създаване на ТЕЦ с „нулеви емисии” – без депозиране на пепел и без изпускане на CO<sub>2</sub>.

## **5. Синтез на титаносиликати и титанови нанокomпозити - публикации № 2, 3**

Синтезирани са микропорести титаносиликати, използвайки изходен гел със следния състав Na<sub>2</sub>O–(K<sub>2</sub>O)–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O без използване на органичен темплейт. Чрез вариране на химичния състав в тази система и реакционни параметри по време на хидротермалния синтез като рН и температура се получават няколко чисти микропорести титаносиликатни фази – ETS-4, ETS-10, STS, GTS-1 и ситинакит, а също и слоисти фази, които също представляват потенциален интерес за каталитични реакции – AM-1 и AM-4 [2]. Доказано е, че хидратирани калиеви и натриеви йони играят роля на ОСОР поради липса на органичен темплейт. И различните фази се изолират чисти в зависимост от съотношението на натриеви към калиеви йони в изходния синтезен гел.

Синтезирани са порести композитни материали TiO<sub>2</sub>/ZnS с различно съотношение на двата компонента. Полученият материал е фотокаталитично активен и това е доказано при разлагане на багрилото оранжево II. При същите реакционни условия е изследвана активността на търговския достъпен катализатор Degussa P25, на чист анатас TiO<sub>2</sub>. Един от композитни материали, синтезиран при хидролиза на 0,63 M TiOSO<sub>4</sub> и 0.08 M ZnSO<sub>4</sub> е с най-висока активност при разлагане на оранжево II.



## **6. Синтез, модифициране и приложение на морденит - публикации № 11, 17 и 20**

Работите са свързани с дисертацията на доктор Тотка Тодорова (научен ръководител доц. д-р Юрий Кълвачев). Приносите са свързани с прилагане на комбинация от синтезни и постсинтезни техники за улесняване на достъпа на реагенти в хетерогенни каталитични реакции до активните центрове на морденит. С оглед на провеждане на екологичен и икономически изгоден синтез, той е провеждан в отсъствие на ОСОР. При тези условия трудно се получава чиста фаза морденит и то получените кристали са с големи размери. Ето защо са приложени синтезни техники за намаляване на размера на зеолитните кристали. Показано е, че чрез комбинация от намаляване на водното съдържание в изходните синтезни гелове и добавяне на зародиши към тях в порядъка от 1 до 5 тегловни % (изчислено спрямо силициевото съдържание) се постигат условия, чрез които може да се контролира размера на морденитните кристали и да се достигне до размер на частиците до 2-4 микрометра [11]. Чрез добавяне на зародишите се постига и получаване на чиста фаза морденит в условията без използване на органичен темплейт. Физичните изследвания (SEM, DLS) показват, че размера на частиците на морденит, синтезиран по конвенционален хидротермален метод е около 40 микрометра. Изпитването на каталитичната активност в реакция на трансформация на *m*-ксилен върху образеца с 2  $\mu\text{m}$  и такъв, синтезиран по конвенционален хидротермален метод логично показва, че тя е много по-висока в случая на прилагане на предложените синтезни техники за намаляване на размера на частиците. В този случай и деактивирането е много по-слабо изразено [17].

Към морденита е предложен и постсинтетичен подход за увеличаване на достъпа до активните центрове на образеца – третиране с буферен разтвор от флуороводородна киселина и амониев флуорид. Третирането се провежда с цел създаване на допълнителни микро- и мезопори в структурата на морденитния кристал. Този буферен разтвор не е селективен нито към силиция, нито към алуминия и извлича и двата елемента от решетката на образеца непреференциално. Това дава възможност да се получат образци със същото съотношение Si/Al като в изходния образец. Това е твърде важен параметър за каталитичните реакции, тъй като това съотношение определя киселинността на зеолитите. Изследването на каталитичната активност в реакцията на трансформация на *m*-ксилен на изходния и третиран образец показва много по-висока каталитична активност на третираните образци, което се дължи на улеснената дифузия на реагентите и продуктите. И тук деактивирането на третираните образци е по-слабо изразено [20].