

# ХАБИЛИТАЦИОНЕН ТРУД

ЗА НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ НА ТРУДОВЕТЕ  
НА ДОЦ. Д-Р МАРГАРИТА ВАЛЕНТИНОВА ГАБРОВСКА,  
ПРЕДСТАВЕНИ ЗА УЧАСТИЕ В КОНКУРС ЗА „ПРОФЕСОР“  
(ДВ, БР. 77 ОТ 01.10.2019)

## ПОКАЗАТЕЛ В 4

Научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), оценени съгласно Scimago Journal Rank

## РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ОЧИСТВАНЕ НА ГАЗОВИ СМЕСИ ОТ СО И СО<sub>2</sub>

Хабилитационният труд включва 8 научни публикации (*публикации № 1, 3, 4, 5, 11, 16, 19, 20*), тематично обединяващи разработването на нови ефективни катализаторни композиции за реакции свързани с почистване на газови смеси от СО и СО<sub>2</sub>.

Номерацията на публикациите съответства на представеният списък (№ 8) на научните трудове за участие в конкурса.

Основните научни приноси са обобщени в 3 направления, съгласно използваните моделни каталитични реакции за почистване на газови смеси от СО и СО<sub>2</sub>:

- 1. Разработване и изследване на катализатори за пълно окисление на СО до СО<sub>2</sub>**
- 2. Разработване и изследване на катализатори за конверсия на СО с водна пара**
- 3. Разработване и изследване на катализатори за хидрогениране на СО<sub>2</sub> до метан**

Съчетаването на трите моделните реакции представлява един комплексен каталитичен цикъл за почистване на газови смеси от СО и СО<sub>2</sub>, целящ получаването на чист водород с различна сфера на приложимост - както за класическата му употреба за синтез на амоняк и процеси на хидрогениране, така и като гориво за актуалните горивни клетки.

Поради високата ефективност на горивните клетки при превръщане на химичната енергия в електрическа, те се разглеждат като перспективни и атрактивни устройства, алтернатива на традиционните електрогенератори за получаване на електроенергия за промишлени и битови нужди, а чистият водород - за основен енергиен източник. Водородът като гориво има изключителен капацитет за бъдещо приложение, тъй като при изгарянето си отделя енергия от 120 Mcal/kg, а като продукт се получава само вода. Енергията се произвежда от електрохимичната реакция на водород и кислород, елементи, които съдържа водата, т.е. получава се 100 %-на зелена енергия. Технологията на горивни клетки се отнася и до подобряване качеството на живот, тъй като те осигуряват получаване на електроенергия с нулева емисия на вредни компоненти за околната среда.

Получаването на чист водород като гориво за горивните клетки е актуална и глобална област на научни изследвания, привличаща вниманието и усилията на изследователите към създаване на нови и ефективни каталитични материали за почистване на получения чрез реформинг синтез-газ (СО+Н<sub>2</sub>) от СО и СО<sub>2</sub>, газове, които са отрова за анодните катализатори на горивните клетки.

### **Направление 1. Разработване и изследване на катализатори за пълно окисление на CO до CO<sub>2</sub> (публикации № 1 и 4)**

Една възможност за отстраняване на CO е реакцията на пълно каталитично окисление на CO до CO<sub>2</sub>. Нанесените благородни метали Pt, Pd, Au или Rh са високо активни и широко използвани катализатори, но високата цена, ограничена наличност и чувствителността към отравяне са мотивирали учените в търсене на алтернативни катализатори. Особено внимание е отделено на ненанесен Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> оксид, поради високата му окислителна активност в богата на кислород CO/O<sub>2</sub> газова смес дори при стайна температура. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> притежава шпинелна структура, която съчетава Co<sup>3+</sup> йони, разположени в октаедричните и Co<sup>2+</sup> йони в тетраедричните позиции на кристалната структура. Окислителната активност на Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> се свързва със съотношението Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> на повърхността на катализатора и адсорбцията и активирането на молекулен кислород. Недостатък на Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> е бързата му дезактивация, която може се обясни с повърхностна реконструкция на оксида, правеща кобалтовите йони неактивни за адсорбцията на CO.

Необходимостта от разработването на активни и стабилни Co-съдържащи катализатори ни мотивира да изследваме сътаени Co-Al слоеви двойни хидроксиди (СДХ) като прекурсори на катализатори за пълно окисление на CO до CO<sub>2</sub> при излишък на кислород в реакционната смес (публикация № 1). Прекурсорите са синтезирани чрез сътаяване със състав, отговарящ на молното съотношение Co<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> = 0.5, 1.5 и 3.0 и са означени като CoAl0.5, CoAl1.5 и CoAl3.0. Оценено е влиянието на количеството кобалт върху структурата и окислителната активност на Co-Al системи при промяна на термичната обработка и реакционната температура. Реакцията е изследвана в температурен интервал 30–250 °C чрез каталитични цикли на нагриване (създаване на активни центрове на катализаторната повърхност с увеличаване на реакционната температура, придружено от разлагане на слоестата структура) и цикли на охлаждане (дезактивиране на катализаторите като функция от понижаване на реакционната температура).

Предложена е вероятна схема за активиране/дезактивиране на катализаторите според която при нагриване, под влияние на богатата на кислород реакционна смес, повърхността на катализаторите се насища с кислородни йон-радикали O<sub>2</sub><sup>x-</sup>, което предизвиква пълното окисление на CO. Предполага се образуване на активен повърхностен комплекс, състоящ се от йон-радикалите O<sub>2</sub><sup>x-</sup>, адсорбирани и стабилизирани върху Al<sup>3+</sup> йоните (O<sub>2</sub><sup>x-</sup>/Al<sup>3+</sup>), и свързани с редокс двойката Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> чрез анионни ваканции, разположени близо до Al<sup>3+</sup> йоните (□<sub>Al3+</sub>): Co<sup>2+</sup> + □<sub>Al3+</sub> + O<sub>2</sub> ⇌ Co<sup>3+</sup> + O<sub>2</sub><sup>x-</sup>/Al<sup>3+</sup>. Тази схема илюстрира преноса на електрони, осигуряващ каталитичния цикъл и необходимостта от оптимално съотношение Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> в съседство със стабилизирани йон-радикали O<sub>2</sub><sup>x-</sup>/Al<sup>3+</sup>. Само съставът на катализатор CoAl3.0 (87 тегл. % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–13 тегл. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) е в състояние да осигури достатъчно количество Co<sup>2+</sup> и Co<sup>3+</sup> йони, необходими за осъществяване на каталитичния цикъл. Това обяснява пълното превръщане на CO до CO<sub>2</sub> при 200 °C и стабилна 100%-на конверсия на катализатор CoAl3.0, която запазва в рамките на 10 часа след охлаждане до температура 30 °C. Предложената схема разкрива по-ниската и по-малко стабилна във времето активност на катализаторите с по-ниско съдържание на кобалт, CoAl1.5 и CoAl0.5. По-голямото количество Al<sup>3+</sup> йони в тези катализатори има двойствена роля: разрежда кобалтовите йони и способства за увеличаване броя на стабилизирани адсорбирани O<sub>2</sub><sup>x-</sup> йон-радикали, но те вече не са съседни/свързани с окислително-редукционната двойка Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>, а разположени на по-голямо разстояние поради по-ниското съдържание на кобалт. Висока и стабилна активност е наблюдавана при накаливания при 500 °C аналог на богатия на кобалт катализатор. Установено е, че получения Co-Al шпинело-подобен оксид от типа Co<sup>2+</sup>(Co<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> показва 100%-на конверсия след цикъла на охлаждане до стайна температура и я задържа в продължение

на 5 часа. За разлика от него, смесените Co-Al оксиди, получени след наляване на победните на кобалт слоеви системи и ненасеният оксид  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (синтезиран като еталон) се дезактивират по-бързо по време на каталитичните цикли. Липсата на  $\text{Al}^{3+}$  йони в ненасения  $\text{Co}_3\text{O}_4$  оксид е причина за рязко намаляване броя на  $\text{O}_2^{x-}$  йон-радикалите по време на цикъла на охлаждане. Необходим е нов етап на нагряване, водещ до възстановяване на активното състояние на повърхността на  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и формиране на  $\text{O}_2^{x-}$  йон-радикали.

Ролята на  $\text{Al}^{3+}$  йоните при ниско-температурното окисление на CO в присъствие на импрегнирани или сътаени Co-Al катализатори не е изяснена в научната литература и не може да бъде посочена като една от причините за дезактивиране, тъй като количеството кобалт в тези катализатори е ниско,  $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} < 0.5$ .

Други системи, които предизвикаха нашият интерес за реакцията на пълно окисление на CO, са сътаените Ni-Al СДХ с повишено съдържание на никел ( $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1.5$  и  $3.0$ , означени като NiAl1.5 и NiAl3.0) (*публикация № 4*). Установено е, че под влияние на реакционната температура и окислителната среда, слоестата структура се разлага до недобре оформен NiO, съдържащ в решетката си разтворени  $\text{Al}^{3+}$  йони. Показано е, че образуването на активните центрове на повърхността на Ni-Al системи се извършва в интервала  $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ , което обяснява ниската каталитична активност на катализаторите при температура под  $200\text{ }^\circ\text{C}$  и съответно 100%-на конверсия на CO, проявена от двата катализатора, само че за разлика от Co-Al аналози, при реакционна температура от  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Предполага се, че присъствието на излишък от кислород в реакционната смес предизвиква частично окисление на повърхността на NiO, водещо до образуване на  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и NiOОН-подобни структури, съдържащи съответно  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  йони и формиращи редокс двойката  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ . Предполага се, че схемата за активиране/дезактивиране на катализаторите е аналогична на тази, предложена при Co-Al катализатори. По време на цикъла на нагряване в присъствие на излишък от кислород, катализаторната повърхност се обогатява с подвижни кислород-йонни радикали  $\text{O}_2^{2-}$ . Редокс двойката  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  близо разположена/свързана с анионните ваканции в близост до  $\text{Al}^{3+}$  йони и подвижните кислород-йонни радикали  $\text{O}_2^{2-}$ , адсорбирани и стабилизирани върху  $\text{Al}^{3+}$  йони оформят активните места на повърхността на катализаторите и осигуряват пълно окисление на CO до  $\text{CO}_2$  при  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Повърхностният комплекс остава активен по време на цикъла на охлаждане до различни температури, показвайки силна зависимост от съдържанието на никел в катализаторите. И в този случай, циклите на охлаждане показват по-висока стабилност на образуваните активни места на повърхността на богатия на никел катализатор NiAl3.0, разкривайки по-високата му окислителна способност.

## ***Направление 2. Разработване и изследване на катализатори за конверсия на въглероден оксид с водна пара (публикации № 4, 19, 20)***

Конверсията на въглероден оксид с водна пара (КВОВП) представлява най-икономичният индустриален процес за намаляване количеството на CO и увеличаване концентрацията на водород в синтез-газа. Индустриално, КВОВП се провежда в два етапа при различни температури и с участието на различни катализатори – високотемпературна конверсия ( $320\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , остатъчно съдържание на CO 2–5%) и нискотемпературна конверсия ( $180\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ , остатъчно съдържание на CO  $\approx 1\%$ ). Имайки пред вид цената и необходимостта от създаване на нови високо активни катализаторни композиции, които да осигурят протичането на процеса само в един етап, интересът на научното общество бе насочен към разработване на нанесени никелови катализатори.

В наше предишно изследване бе докладвано за първи път в литературата, че слоеста Ni-хидроксидна система, нанесена върху активен въглен е активен катализатор

за КВОВП. Тези резултати мотивираха едно атрактивно приложение на сътаени Ni-Al СДХ и в реакцията на КВОВП като прекурсори на катализатори (*публикации № 4 и 19*) и като носители на златни катализатори (*публикация № 19*). Синтезирана и изследвана е серия от прекурсори с различно молно съотношение  $Ni^{2+}/Al^{3+}=1.5, 2.5, 3.0$  и  $4.0$ , означени като NiAl1.5, NiAl2.5, NiAl3.0 и NiAl4.0. Проследени са следните ефекти: (i) от количеството никел в образците, (ii) от модифициране с 1, 2 и 4 тегл. %  $K_2O$ , нанесен чрез импрегниране (*публикация № 4*) и (iii) от нанасянето на 2–3 тегл. % Au чрез отлагане/утаяване върху суспендиран NiAl образец (*публикация № 19*) върху каталитичното поведение на системите.

Разкрито е, че активността расте с повишаване на реакционната температура и количеството никел. Показано е, че само добавката от 1 тегл. %  $K_2O$  значително повишава активността на катализатор NiAl3.0, който при 300 °C достига 97 % равновесна степен на превръщане на CO, което се отдава на увеличаване плътността на активните ОН групи, участващи при формирането на повърхностните междинни съединения. Модифицирането с повече от 1 тегл. %  $K_2O$  предизвиква блокиране на катализаторната повърхност, водещо до понижаване на активността (*публикация № 4*).

Установено е, че по време на протичане на реакцията, слоестата Ni-Al структура се разрушава, съпроводено с трансформация до недобре кристализирал смесен Ni-Al оксид (NiO, съдържащ разтворени  $Al^{3+}$  йони). Присъствието на голямо количество водна пара в реакционната смес предизвиква частично хидроксилиране на повърхността на NiO, водещо до формиране на повърхностни  $Ni(OH)_2$  и NiOOH структури, съдържащи  $Ni^{2+}$  и  $Ni^{3+}$  йони. Способността на никел-хидроксидните структури да интеркалират водни молекули предполага протичане на реакцията по асоциативен реакционен механизъм, включващ образуване на междинно повърхностно формиатно съединение и обратим редокс преход между никеловите йони  $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$ . Високата активност на катализатори NiAl2.5 и NiAl4.0 (*публикация № 19*) е обяснена с по-голямото количество никел, което е предпоставка за образуване на  $Ni^{3+}$  йони, достатъчни за формиране на окислително-редукционната двойка  $Ni^{2+}/Ni^{3+}$  и реализиране на обратимия редокс преход  $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$ .

В резултат на показаната висока активност, катализатори NiAl2.5 и NiAl4.0 бяха избрани като носители за получаване на нанесени златни катализатори (*публикация № 19*). Най-добре изразен промотиращ ефект на златото е наблюдаван при катализатор Au-NiAl2.5, в който средният размер на златните частици е около 15 nm. Този резултат противоречи на установените факти, че високата активност на Au-съдържащите катализатори се дължи на формиране на високо дисперсни частици с размер под 5 nm. Известно е също, че много малките Au частици благоприятстват не само активацията на CO, но и дисоциативната адсорбция на водорода, който лесно редуцира оксидните носители на граничната зона Au-носител. При нашите изследвания по-големият размер на Au частици има предимство, тъй като при разработените никелови катализатори за КВОВП активната структура на катализатора е оксидната, затова е особено важно да се избегне редукцията на NiO до метален никел, като по този начин се предотврати протичането на нежеланата странична реакция на метаниране.

Нови доказателства за механизма на протичане на реакцията на КВОВП върху Au-съдържащите катализатори са намерени чрез изследване на окислителното състояние на никела на повърхността на свеж и отработен катализатор Au-NiAl2.5. Установено е съвместно присъствие на  $Ni^{2+}$  и  $Ni^{3+}$  йони в отработения катализатор, дължащи се на присъствието на повърхностни  $Ni(OH)_2$  и NiOOH структури, с което се потвърждава реакционния механизъм на протичане на КВОВП, включващ редокс прехода  $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$ , придружен от адсорбция и активиране на CO върху златните частици (*публикация № 19*).

В резултат на изучаване на връзката между каталитичното поведение и текстурните, структурни и електронни свойства беше разработен активен и рентабилен златен катализатор с по-ниско съдържание на никел (Au-NiAl<sub>2.5</sub>). Катализаторът достига 97.6 % равновесна степен на превръщане на СО при 240 °С, позволявайки протичането на процеса само в един етап, и по този начин намалявайки експлоатационните разходи. Катализаторът запазва своята висока активност при проведения тест за стабилност при 260 °С в рамките на 32 часа.

Освен катализатори за класическата КВОВП, нашите изследвания бяха насочени също и към разработване на работещи в присъствие на сярата катализатори. Наличието на сярата в синтез-газа, т. нар. кисел синтез-газ, е неизменно при генерирането му за КВОВП чрез газификацията и частичното окисление на тежки горива, катран, нефтени шисти, въглища, кокс или биомаса. Това обуслови интереса към дизайн на сярорезистивни катализатори за реакцията на КВОВП.

Проведените изследвания са фокусирани върху едно ново приложение на Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> системата, с добавки от К, Ni и Со като „кисели“ катализатори за КВОВП (*публикация № 20*). Изследваната серия от катализатори е получена чрез последователно импрегниране на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по метода на достатъчната влажност, както следва: първо е въведен Re като основен компонент, Ni и Со са въведени като втори компоненти, докато К е въведен или като втори, или като трети компонент. Потърсена е ролята на Re за постигане на по-висока каталитична активност в сравнение с катализаторите на база Мо. Намерен е синергизъм между Re и добавките К, Ni и Со, най-силно проявен между Re и Со в трикомпонентната система KCoRe, предизвикан от присъствието на К, което един от определящите фактори за високата активност на тази каталитична система. Показано е, че отношението на сулфидното състояние на Re към оксисулфидното, а именно Re<sup>4+</sup>/(Re<sup>7+</sup>(+ Re<sup>6+</sup>)), е също определящ за активността фактор, даващ важна информация за редокс връзката между окислителните състояния Re<sup>4+</sup> и Re<sup>7+</sup> според типа на добавките (К, Ni и Со) и комбинациите между тях. Установено е също, че дисперсността на компонентите е третият фактор обясняващ каталитичното поведение на изследваните различни комбинации: в сравнение с Ni, добавянето на Со към Re води до по-висока дисперсност на активните структури в двукомпонентните CoRe катализатори, като дисперсността остава по-висока и след въвеждането на калий като трети компонент в KCoRe катализатор, което съответства на по-високата му каталитична активност в сравнение с Ni-съдържащите системи.

Получените резултати очертават KCoRe системата като обещаващ катализатор за реакция на КВОВП със сярорезистивен газ в температурния интервал 250–400 °С, като равномерното разположените К-Со-Re структури на повърхността на носителя, баланса между сулфидните и оксидни Re-структури и синергизма между компонентите определят неговата най-високата активност.

### ***Направление 3. Разработване и изследване на катализатори за хидрогениране на СО<sub>2</sub> до метан (публикации № 3, 5, 11, 16)***

Каталитичното хидрогениране на въглеродните окиси до метан (метаниране) е ефикасен метод за синтез на въглеводороди от газификацията на въглища, а в амонячното производство като финален етап за почистване на синтез-газа от СО и СО<sub>2</sub>. Усвояването на СО<sub>2</sub> е важен глобален проблем не само за почистване на водород-съдържащи газови смеси, но също така и за контрол на емисиите от парниковите газове. На тази основа, реакцията на метаниране се разглежда като алтернативно решение за намаляване и оползотворяването на СО<sub>2</sub>.

Голяма част от изследванията са съсредоточени върху метаниране на СО<sub>2</sub>, тъй като е добре известно, че при съвместното присъствие на СО и СО<sub>2</sub>, хидрогенирането на СО при типичните катализатори за метаниране се извършва при по-високи

температури, т.е. преди това на  $\text{CO}_2$ . Понастоящем реакцията на метаниране представлява последният етап (след нискотемпературната КВОВП) при почистването на богатия на водород синтез-газ от  $\text{CO}_2$  до 10 ppm. Тази концентрация на  $\text{CO}_2$  е максимално допустимата за предпазване от отравяне на катализаторите в амонячното производство или в горивните клетки.

Въпреки, че редица преходни метали, нанесени върху оксидни носители са изследвани в реакцията на метаниране, индустриално приложение намира металният никел (концентрации 25–77 тегл. %) поради високата му активност и селективност спрямо образуването на метан в сравнение с други въглеводороди, високата му термична стабилност и относително ниска цена. Поради силно екзотермичният характер на метанирането на  $\text{CO}_2$  катализаторите са подложени на прегряване, синтероване и дезактивиране, което е предизвикателство при разработването на никеловите катализатори. Водата като продукт на реакцията може допълнително да ускори процеса на синтероване. Всичко това налага използването на механично и термично стабилни носители, какъвто е напр.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оксид. Основно изискване при производството на  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатори за метаниране е, катализаторът да бъде достатъчно активен, че да „възпламени“ реакцията при ниски температури, т.е. да съдържа сравнително голямо количество никел.  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатори, получени от  $\text{Ni}-\text{Al}$  СДХ са в състояние да изпълнят тези изисквания.

В тази връзка, в серия от публикации (№ 3, 5, 11, 16) е направена оценка за потенциалното приложение на сътаени  $\text{Ni}-\text{Al}$  СДХ като прекурсори на катализатори за метаниране на  $\text{CO}_2$  като алтернатива на конвенционалните никелови катализатори.

*Метаниращата активност на катализаторите от споменатите публикации е изследвана при едни и същи условия: редукция с чист водород при температури 400, 450, 530 и 600 °C/3 ч, реакционни температури от 200 до 400 °C и обемни скорости от 3000 до 22000 ч<sup>-1</sup>. Активността е оценена чрез обемната скорост, при която  $\text{CO}_2$  е хидрогениран до остатъчно съдържание 10 ppm.*

Проследено е влиянието на количеството никел, изразено чрез молното съотношение  $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}=0.5, 1.5$  и  $3.0$ , върху структурата, редуцируемостта и метаниращата активност на *ненакалени* системи (публикации № 3, 11, 16). Активирането на прекурсорите чрез редукция с водород без предварително наляване до съответните оксиди е нов подход, направен с цел редукцията на  $\text{Ni}^{2+}$  йоните да се улесни и се извърши при по-ниски температури, което би допринесло съответно и метанирането на  $\text{CO}_2$  да се проведе при по-ниски температури.

Чрез температурно-програмираната редукция (ТПР) с водород е установено формиране на лесно и трудно редуцируеми повърхностни  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}$  структури, чието съотношение зависи от съдържанието на никел в образците.

Показано е, че при реакционни температури между 400 и 320 °C и при трите молни съотношения  $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  катализаторите хидрогенират  $\text{CO}_2$  до стойности от 0 до 10 ppm след редукция при изследваните температури и обемни скорости (публикация № 3). Установено е, че след редукция при ниски температури (400 и 450 °C), катализатор  $\text{NiAl3.0}$  показва най-висока активност при всички изследвани реакционни температури и обемни скорости. Високото съдържание на никел в катализатора (81.5 тегл.%  $\text{NiO}-18.5$  тегл.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) осигурява присъствие на лесно редуцируеми  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}$  структури, докато образуването на трудно редуцируемата  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  шпинело-подобна фаза се извършва при температура по-висока от тези, при които е провеждана редукцията на катализатора. Като се има предвид, че реакцията се извършва на повърхността на катализатора, специфичната повърхност и дисперсността на металния никел са от съществено значение за метаниращата активност. Данните от хемисорбцията на водород показват по-висока специфичната повърхност и по-висока дисперсност на металния никел при катализатори  $\text{NiAl3.0}$  и  $\text{NiAl1.5}$  след редукция при 400 и 450 °C,

което води до образуване на по-голям брой каталитично активни центрове, върху които реакцията протича.

Въведеният нов подход за сравняване активността на катализаторите при остатъчно съдържание 10 ppm разкрива, че реакционната температура от 260 °C е критична за катализатор NiAl3.0, който след редукция в интервала 530–600 °C показва рязко понижаване на метаниращата активност. Това поведение се обяснява с понижаване специфична повърхност и дисперсността на металния никел, дължащо се на синтероване на металните никелови кристалити в резултат на високата редукционна температура. При същите условия, катализаторът с най-ниско съдържание на никел (NiAl0.5) проявява най-висока метанираща активност, което може да се свърже с постепенното увеличаване на специфичната повърхност и дисперсността на металния никел с повишаване на редукционната температура. Тези резултати се приписват на облекчена редукция на формираната шпинело-подобна NiAl2O4 фаза. Друг фактор е възпрепятстване синтероването на металния никел от присъствието на голямо количество алуминий в образеца. Поради кинетични ограничения, всички катализатори проявяват ниска активност при реакционни температури 240 и 220 °C, следвайки реда NiAl3.0 ≥ NiAl1.5 > NiAl0.5, независимо от ниските обемни скорости.

Може да се заключи, че метаниращата активност на изследваните катализатори при промяна на обемната скорост от 3000 до 22000 ч<sup>-1</sup> е в силна зависимост от съдържанието на никел, температурата на редукция и реакционната температура.

Известно е, че MgO е ефективен промотор за минимизиране синтероването на металните никелови кристалити. Това предизвика изучаване влиянието на нередуцируемата добавка от Mg<sup>2+</sup> йони върху метаниращата активност на сътаени Ni-Al СДХ (*публикация № 11*). Прекурсорите са синтезирани с високо никелово съдържание ( $M^{2+}/Al^{3+} = 1.5$  и  $3.0$ ;  $M^{2+} = Ni^{2+}$  или  $Ni^{2+} + Mg^{2+}$ ), което, както беше установено по-горе е причина за синтероване на металния никел при редукция над 500 °C. Въвеждането на магнезия в брусито-подобния слой на Ni-Al слоеста система е извършено чрез частично изоморфно заместване на Ni<sup>2+</sup> йони с едно и също количество Mg<sup>2+</sup> йони (5.4 тегл. %), за сметка на никела .

Установено е, че присъствието на магнезий води до частична аморфизация на слоестата структура, съпроводено от повишаване на специфична повърхност в сравнение с немодифицираните Ni-Al образци.

И в този случай, всички катализатори хидрогенират CO<sub>2</sub> до нива от 0 до 10 ppm при реакционни температури между 400 и 320 °C след редукция при изследваните температури и обемни скорости. Разлика в активността е установена при реакционна температура 300 °C, при която модифицираният NiMgAl3.0 катализатор показва най-висока активност (хидрогенира CO<sub>2</sub> до 0 ppm), която се запазва и при понижаване с 20 °C на реакционната температура (280 °C). За разлика от него, останалите катализатори хидрогенират CO<sub>2</sub> до различни стойности в зависимост от температурата на редукция и обемната скорост.

Сравняването на активността на катализаторите при остатъчно съдържание на CO<sub>2</sub> от 10 ppm разкрива, че след редукция при 530 и 600 °C и реакционни температури от 260 до 220 °C отново катализатор NiMgAl3.0 проявява доминираща активност, която може да се обясни с повишена специфична повърхност и намален размер на повърхностните никелови атоми. Присъствието на магнезий минимизира миграцията на металните никелови частици, защото действа като бариера/разредител за тяхното синтероване. Тъй като размерът на никеловите частици става по-малък, то по-голям брой никелови атоми ще бъдат разположени на повърхността, което предизвиква по-висока каталитична активност.

В обобщение, разликите в активността на изследваните катализатори при промяна на обемната скорост в процеса на метаниране на CO<sub>2</sub> се определят от следните

фактори: съдържанието на никел, присъствието на магнезий и редуционните и реакционни температури. Основната роля на модифициращата добавка от магнезий в NiMgAl системи е запазване дисперсността на металния никел след високотемпературна редуция. Имайки пред вид, че по-ниските температури са термодинамично и икономично по-благоприятни за реакцията на метаниране, модифицираният с магнезий богат на никел катализатор, NiMgAl<sub>3.0</sub>, се очертава като подходящ за нискотемпературно (240 и 220 °C) фино очистване от CO<sub>2</sub> на богати на водород газови смеси чрез реакцията на метаниране.

В публикация № 16 е изследван ефекта от вида на двувалентния метал (Ni или Co) върху структурата, фазовия състав, термичната стабилност и редуцируемостта на сътаени Ni-Al и Co-Al СДХ с молно съотношение  $M^{2+}/Al^{3+}=3.0$ , където  $M^{2+} = Co^{2+}$  или  $Ni^{2+}$ . Направена е сравнителна оценка на метаниращата активност при изследваните реакционни и редуционни температури и обемни скорости. При реакционни температури между 400 и 320 °C катализаторите хидрогенират CO<sub>2</sub> в интервала 0–10 ppm при всички температури на редуция и обемни скорости. Както бе споменато по-горе, при реакционна температура 300 °C, катализатор NiAl<sub>3.0</sub> хидрогенира CO<sub>2</sub> под 4 ppm дори при висока обемна скорост 22000 ч<sup>-1</sup>, независимо от температурата на редуция. За разлика от него, катализатор CoAl<sub>3.0</sub> показва много ниска метанираща активност след редуция при ниска температура 400 °C. При висока температура на редуция 600 °C двата катализатора показват близка активност.

Сравняването на метаниращата активност при остатъчно съдържание на CO<sub>2</sub> от 10 ppm разкрива приоритета на катализатор NiAl<sub>3.0</sub>, който при реакционни температури в интервала 280–240 °C остава по-активен от кобалтовия аналог при всички изследвани температури на редуция и обемни скорости.

За обяснение на каталитичното поведение е извършено детайлно физико-химично охарактеризиране на системите, което показва, че природата на двувалентния метал в Al-съдържащите СДХ влияе върху кристалността на синтезираните прекурсори, специфичната им повърхност и температурата на разлагане на слоеста структура до съответните смесени метални оксиди. Разкрито е стабилизиране на Co<sup>2+</sup> йоните в шпинелната CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> структура при 350 °C, което затруднява редуцията им до метално състояние. Само малка фракция Co<sup>2+</sup> йони се редуцират, което води до недостатъчно количество от активна метална кобалтова фаза на повърхността и е причина за ниската метанираща активност на катализатор CoAl<sub>3.0</sub>, особено при по-ниски температури на редуция. Останалата част Co<sup>2+</sup> йони са включени в стабилен и трудно редуцируем кобалтов алуминат CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Както беше установено, взаимодействието между Ni<sup>2+</sup> и Al<sup>3+</sup> йоните от катализатор NiAl<sub>3.0</sub> осигурява формиране на лесно редуцируеми Ni<sup>2+</sup>-O структури, което благоприятства активността на катализатора при същите температури на редуция.

Може да се обобщи, че разликите в активността на двата катализатора се определят от различните редокс свойства на образуваните никелови или кобалтови структури. Образуването на шпинело-подобни фази е функция на вида на двувалентния метал и е определящо за активността на катализаторите при фино очистване от CO<sub>2</sub> на богати на водород газови смеси чрез реакцията на метаниране.

Изследването на сътаени Ni-Al СДХ ( $Ni^{2+}/Al^{3+}=0.5, 1.5$  и  $3.0$ ) е разширено чрез изучаване на смесените Ni-Al оксиди, получени при контролирано термично разлагане във въздушна атмосфера на слоестите системи в интервала 200–1000 °C (публикация № 5). С помощта на прахова дифракция на рентгенови лъчи е проследена появата, образуването и трансформацията на получените фази. Детайлно е изследвана промяната във фазовия състав, параметрите на кристалната решетка и средния размер на частиците на образуваните фази. Установено е формиране на нано-размерни смесени метални оксиди от типа Ni<sup>2+</sup>(Al<sup>3+</sup>)O, съдържащи NiO и шпинело-подобната NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



фаза в различно съотношение и степен на кристалност, в зависимост от съдържанието на никел и температурата на термична обработка. Чрез ТПР е разкрито, че в зависимост от съдържанието на никел в прекурсорите, редукцията на  $\text{Ni}^{2+}$  йоните от смесените Ni-Al оксиди се извършва при различни температури и се определя от количеството, разположението и силата на взаимодействие на формираните  $\text{Ni}^{2+}$ -O и  $\text{Al}^{3+}$ -O структури. Като най-подходяща за получаването на оксидните прекурсори е избрана температурата от 500 °C, тъй като осигурява висока дисперсност на смесените оксидни фази, което е предпоставка за висока дисперсност и на металния никел, получен след редукция на оксидните системи.

Сравняването на каталитичната активност показва, че при реакционни температури от 400 до 280 °C и обемни скорости между 3000 и 22000 ч<sup>-1</sup> след редукция в интервала 400–600 °C и трите катализатора ефективно хидрогенират  $\text{CO}_2$  до стойности 0–10 ppm. Предимството на катализатора с най-ниско съдържание на никел NiAl0.5 проличава при реакционна температура 260 °C след редукция при 400 °C, който хидрогенира  $\text{CO}_2$  до остатъчно съдържание 10 ppm при обемна скорост от 12000 ч<sup>-1</sup>. Производителността на катализатора нараства с повишаване температурата на редукция и достига 0 ppm степен на очистка от  $\text{CO}_2$  при 600 °C. Катализаторите с по-високо съдържание на никел следват реда NiAl1.5 > 3.0NiAl3.0 след редукция при всички изследвани температури. Подобна активност е показана при реакционна температура 240 °C, а при 220 °C катализаторите проявяват сравнима активност, почти независеща от температурата на редукция. Демонстрираната активност от катализатор NiAl0.5 след редукция при високи температури може да се обясни със забавяне процеса на синтероване на металния никел от присъствието на по-голямо количество алуминий в образеца. Друг фактор е ролята на шпинело-подобната  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  фаза, която в редукционна среда служейки като своеобразен резервоар непрекъснато поражда нови количества метален никел. Понижаването на активността на богатите на никел катализатори се приписва главно на синтероване на металния никел. Друга причина може да се потърси в частичното възстановяване на първоначалната слоеста структура в отработените катализатори, поради характерното свойство на смесените оксиди, получени при термична обработка на слоести двойни хидроксида, да възстановяват слоеста структура в присъствие на  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , т.нар. ефект на паметта.

**Заклучение:** Обобщеният анализ на представените изследвания показва, че чрез контрол на състава са разработени нови ефективни катализатори с желана структура и специфични свойства, приложими за почистване на газови смеси от CO и  $\text{CO}_2$  чрез процесите на нискотемпературно пълно окисление на CO, среднотемпературна КВОВП и нискотемпературно метаниране на  $\text{CO}_2$ .

**Приноси** в изследванията върху разработване и изследване на катализатори за почистване на газови смеси на CO и  $\text{CO}_2$ :

1. Разработени са активни Co-Al и Ni-Al катализатори за нискотемпературно пълно окисление на CO до  $\text{CO}_2$ , получени от съответните слоести двойни хидроксида. Co-Al катализатор с най-високо съдържание на кобалт (CoAl3.0) показва висока и стабилна активност, запазвайки я след охлаждане до температура 30 °C. Предложена е схема за активиране/деактивиране на катализаторите, разкриваща съществената роля на  $\text{Al}^{3+}$  йоните при нискотемпературното пълно окисление на CO, каквато не е публикувана в научната литература.

2. Разработени са активни Ni-Al катализатори за среднотемпературна КВОВП получени от слоести двойни хидроксида. Създаден е рентабилен златен катализатор нанесен върху Ni-Al слоест двоен хидроксид, чиято активност позволява протичането на процеса само в един етап, по този начин намалявайки експлоатационните разходи.

Потвърден е реакционният механизъм на протичане на КВОВП, включващ редокс преход  $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$ , придружен от адсорбция и активиране на CO върху златните частици. Създаден е сяро-устойчив нанесен върху  $\gamma-Al_2O_3$  катализатор на база  $Re_2O_7$  за КВОВП с т. нар. кисел синтез газ, което спомага за увеличаване гъвкавостта на процеса за производство на чист водород, тъй като досега в литературата не са публикувани подобни изследвания.

3. Чрез подбор и модифициране на състава и контролирана термична обработка на Ni-Al слоести двойни хидроксида са създадени нови високоактивни и перспективни наноразмерни Ni-съдържащи катализатори, които в зависимост от технологичния режим на активация, показват висока каталитична активност при фино почистване на богати на водород газови смеси от  $CO_2$  чрез реакцията на метаниране. Доминиращата активност на богатия на никел модифициран с магнезий катализатор го определя като надежден за нискотемпературно метаниране. Основната роля на добавката от магнезий е запазване дисперсността на металния никел чрез предотвратяване на синтероването му след високотемпературна редукция.