

ПРЕВОД НА РЕЗЮМЕТАТА ОТ ПУБЛИКАЦИИТЕ
ЗА УЧАСТИЕ В КОНКУРСА ЗА ДОЦЕНТ

на

гл. ас. д-р инж. Петя Петрова

1. L. Pieva, D. Dimitrov, E. Kolentsova, A.M. Venezia, D. Karashanova, G. Avdeev, **P. Petrova**, R.State, T. Tabakova „Gold-Based Catalysts for Complete Formaldehyde Oxidation: Insights into the Role of Support Composition“ *Catalysts* 12, 7 (2022) 705 [съответства на B1]

Abstract

Formaldehyde (HCHO) is recognized as one of the most emitted indoor air pollutants with high detrimental effect on human health. Significant research efforts are focused on HCHO removal to meet emission regulations in an effective and economically profitable way. For over three decades, the unique electronic properties and catalytic abilities of nano-gold catalysts continue to be an attractive research area for the catalytic community. Recently, we reported that mechanochemical mixing is a relevant approach to the preparation of Co-Ce mixed oxides with high activity in complete benzene oxidation. A trend of higher surface defectiveness, in particular, oxygen vacancies, caused by close interaction between cobalt oxide and cerium oxide phases, was observed for a mixed oxide composition of 70 wt.% Co_3O_4 and 30 wt.% CeO_2 . These results directed further improvement by promotion with gold and optimization of mixed oxide composition, aiming for the development of an efficient catalyst for room temperature HCHO abatement. Support modification with potassium was studied; however, the K addition caused less enhancement of HCHO oxidation activity than expected. This motivated the preparation of new carrier material. In addition to Co_3O_4 - CeO_2 mixed metal oxides with preset ratio, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ intentionally containing 33% boehmite and shortly named Al_2O_3 -b was used for synthesis. Analysis of the role of support composition in HCHO oxidation was based on the characterization of nano-gold catalysts by textural measurements, XRD, HRTEM, XPS, and TPR techniques. Gold supported on mechanochemically treated Co_3O_4 - CeO_2 - Al_2O_3 -b (50 wt.% Al_2O_3 -b) exhibited superior activity owing to high Ce^{3+} and Co^{3+} surface amounts and the most abundant oxygen containing species with enhanced mobility. This catalyst achieved oxidation to CO_2 and H_2O by 95% HCHO conversion at room temperature and 100% at 40°C, thus implying the potential of this composition in developing efficient catalytic materials for indoor air purification.

НАНЕСЕНИ ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ЗА ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА
ФОРМАЛДЕХИД: ИЗСЛЕДВАНЕ РОЛЯТА НА НОСИТЕЛЯ

Резюме

Формалдехидът (HCHO) е признат за един от най-излъчваните замърсители на въздуха в затворени помещения, който оказва вредно въздействие върху човешкото здраве. За да се отговори на нормативните изисквания за елиминиране на емисиите по ефективен и икономически целесъобразен начин, са насочени значителни усилия в областта на научните изследвания към отстраняване на HCHO. Вече повече от три десетилетия уникалните електронни свойства и каталитични способности на нанозлатните катализатори продължават

да бъдат привлекателна изследователска област за каталитичната общност. Неотдавна докладвахме, че механохимичното смесване е подходящ подход за получаване на Co-Ce смесени оксиди с висока активност при пълно окисление на бензен. Наблюдавана е тенденция за по-висока повърхностна дефектност и по-специално кислородни ваканции, причинени от тясното взаимодействие между фазите Co_3O_4 и CeO_2 за състав на смесен оксид със 70 тегл. % Co_3O_4 и 30 тегл. % CeO_2 . С цел разработване на ефективен катализатор за намаляване на НСНО при стайна температура изследванията са насочени към оптимизиране на състава на смесения оксид чрез промотиране със злато. Проучена е модификацията на носителя с калий; като е установено, че добавянето на К води до по-малко от очакваното повишаване на активността при окисление на НСНО. Тези резултати са предпоставка за получаването на нов материал като носител. Към смесените метални оксиди Co_3O_4 - CeO_2 с предварително зададено съотношение, е добавен Al_2O_3 , съдържащ 33 % бохмит отбеляван на кратко като Al_2O_3 -b. Анализът за ролята на състава на носителя при окислението на НСНО се основава на резултатите от приложените методи за охарактеризирането на нанозлатните катализатори чрез нискотемпературна адсорбция на азот (BET), рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), високо-разделителна трансмисионна електронна микроскопия (HRTEM) и температурно програмирана редукция (TPR) техники. Златото, носено върху механохимично обработен Co_3O_4 - CeO_2 - Al_2O_3 -b (50 тегл. % Al_2O_3 -b), проявява по-висока активност благодарение на голямото количество Ce^{3+} и Co^{3+} повърхностни частици и най-много кислородсъдържащи форми с повишена подвижност. С този катализатор се постига пълно окисление до CO_2 и H_2O като при стайна температура конверсията на НСНО е 95 % , а при 40 °C достига 100 %. Следователно може да се предположи, че този състав притежава потенциал за разработване на ефективни каталитични материали за пречистване на въздуха в затворените помещения.

2. L. Pieva, **P. Petrova**, M. Anchina, T. Tabakova „Complete benzene oxidation over gold catalysts on mechanochemically prepared Co_3O_4 - CeO_2 supports“ *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 57, 5 (2022) 901 – 909
[съответства на B2]

Abstract

The total oxidation is a preferential effective and economically feasible process for volatile organic compounds (VOCs) abatement. The present study is focused on complete oxidation of benzene like a stable model molecule of a highly toxic nature. Mechano-chemically synthesized 70 wt. % Co_3O_4 - 30 wt. % CeO_2 mixed oxide was selected as a supporting material of gold-containing catalyst. Additionally, support was modified by potassium for clarifying the role of alkali metals. The studied samples were characterized by textural, powder X-ray diffraction (XRD) and temperature programmed reduction (TPR) measurements. Mixed oxide Co-Ce with the selected composition exhibited high oxidation activity. Complete benzene conversion was reached at 200°C. Potassium addition affected negatively the catalytic activity owing to worse textural properties and more difficult reducibility. The best combustion activity was demonstrated by gold catalyst with 100 % complete benzene conversion achieved at 180°C. The dominant positive role of gold was preserved for the K-containing catalyst which catalytic activity was only slightly lower. The established stable 100 % benzene combustion at 180°C without any secondary air

pollution by-products over the gold catalyst on mechano-chemically prepared 70 wt. % Co_3O_4 - 30 wt. % CeO_2 mixed oxide makes this material potentially applicable for VOCs abatement.

ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА БЕНЗЕН ВЪРХУ ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА МЕХАНОХИМИЧНО СИНТЕЗИРАН Co_3O_4 - CeO_2

Резюме

Процесът на пълно окисление е предпочитан, ефективен и икономически целесъобразен начин за намаляване на емисиите на летливи органични съединения (ЛОС). Настоящото изследване е фокусирано върху пълното окисление на бензен като стабилна моделна молекула със силно токсичен характер. Механохимично синтезираният със 70 тегл. % Co_3O_4 - 30 тегл. % CeO_2 смесен оксид е избран за носител на златосъдържащ катализатор. За изясняване на ролята на алкалните метали в окислителния процес, носителът е допълнително модифициран с калий. За охарактеризиране на образците са използвани методите на нискотемпературна адсорбция на азот (BET), рентгенова прахова дифракция (XRD) и температурно програмирана редукция (TPR). Смесеният Co-Ce оксид с избрания състав показва висока окислителна активност. Постигнато е пълно окисление на бензен е при 200°C. Добавянето на калий към смесеният Co-Ce оксид се отразява негативно на каталитичната активност поради по-лошите текстурни свойства и по-трудната редуцируемост. Най-висока каталитична активност (100 % конверсия при 180°C) показва златният катализатор на смесенооксидните носители. Доминиращата положителна роля на златото се запазва и при съдържащия K катализатор, чиято каталитична активност е само малко по-ниска. Установената 100 % конверсия на бензен при 180°C на златния катализатор на основата на механохимично приготвен смесен оксид от 70 тегл. % Co_3O_4 - 30 тегл. % CeO_2 и проявената стабилност без образуването на продукти на меко окисление на бензен, прави този материал потенциално приложим за намаляване на ЛОС.

3. L. Ilieva, **P. Petrova**, A.M. Venezia, E.M. Anghel, R. State, R., G. Avdeev, T. Tabakova „Mechanochemically prepared Co_3O_4 - CeO_2 catalysts for complete benzene oxidation“ *Catalysts* 11, 11 (2021) 1316
[съответства на В3]

Abstract

Considerable efforts to reduce the harmful emissions of volatile organic compounds (VOCs) have been directed towards the development of highly active and economically viable catalytic materials for complete hydrocarbon oxidation. The present study is focused on the complete benzene oxidation as a probe reaction for VOCs abatement over Co_3O_4 - CeO_2 mixed oxides (20, 30, and 40 wt.% of ceria) synthesized by the more sustainable, in terms of less waste, less energy and less hazard, mechanochemical mixing of cerium hydroxide and cobalt hydroxycarbonate precursors. The catalysts were characterized by BET, powder XRD, H₂-TPR, UV resonance Raman spectroscopy, and XPS techniques. The mixed oxides exhibited superior catalytic activity in comparison with Co_3O_4 , thus, confirming the promotional role of ceria. The close interaction between Co_3O_4 and CeO_2 phases, induced by mechanochemical treatment, led to strained Co_3O_4 and CeO_2 surface structures. The most significant surface defectiveness was attained for 70 wt.% Co_3O_4 -30 wt.% CeO_2 .

A trend of the highest surface amount of Co^{3+} , Ce^{3+} and adsorbed oxygen species was evidenced for the sample with this optimal composition. The catalyst exhibited the best performance and 100% benzene conversion was reached at 200 °C (relatively low temperature for noble metal-free oxide catalysts). The catalytic activity at 200 °C was stable without any products of incomplete benzene oxidation. The results showed promising catalytic properties for effective VOCs elimination over low-cost Co_3O_4 - CeO_2 mixed oxides synthesized by simple and eco-friendly mechanochemical mixing.

МЕХАНОХИМИЧНО ПОЛУЧЕНИ Co_3O_4 - CeO_2 КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА БЕНЗЕН

Резюме

Значителни усилия за намаляване на вредните емисии на летливи органични съединения (ЛОС) са насочени към разработването на високоактивни и икономически рентабилни каталитични материали за пълно окисление на въглеводороди. Настоящото изследване е фокусирано върху пълното окисление на бензен като тест реакция за намаляване на ЛОС върху смесени оксиди Co_3O_4 - CeO_2 (20, 30 и 40 тегловни % цериев диоксид), синтезирани чрез по-устойчивата от гледна точка на по-малко отпадъци, ниско енергийна и по-малко опасна техника на механохимично смесване на прекурсори от цериев хидроксид и кобалтов хидроксикарбонат. За охарактеризиране на катализаторите са използвани методите на нискотемпературна адсорбция на азот (BET), рентгенова прахова дифракция (XRD), температурно програмирана редукция с водород (H_2 -TPR), UV резонансна Раманова спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Смесените оксиди показват по-висока каталитична активност в сравнение с Co_3O_4 , като по този начин потвърждават стимулиращата роля на цериевия диоксид. Тясното взаимодействие между фазите Co_3O_4 и CeO_2 провокирано от механохимичния синтез, води до повърхностни дефекти на Co_3O_4 и CeO_2 . Най-значителна дефектност на повърхността е постигната за 70 тегл. % Co_3O_4 и 30 тегл. % CeO_2 . За образеца с този оптимален състав се наблюдава тенденция на най-голямо повърхностно количество на Co^{3+} , Ce^{3+} йони и адсорбирани кислородни ваканции. Катализаторът показва най-добра производителност като 100 % конверсия на бензен е достигната при 200 °C (относително ниска температура за оксидни катализатори без благородни метали). Каталитичната активност при 200°C е стабилна, без да се наблюдават продукти на меко окисление. Резултатите показват, че евтините смесени оксиди Co_3O_4 - CeO_2 , синтезирани по простия и екологично чист метод на механохимично смесване имат обещаващи каталитични свойства за ефективно елиминиране на ЛОС върху.

4. T. Tabakova, P. Petrova, Y Karakirova, A.M. Venezia, L.F. Liotta, L. Ilieva „Catalytic complete oxidation of benzene over Pd catalysts: Support effect., *Proceedings of the 7th World Congress on New Technologies (NewTech '21)*, Avestia, International ASET Inc., (2021)

[съответства на Г1]

Abstract

In this paper, the effect of various supports on complete benzene oxidation over Pd catalysts was studied. Benzene was selected as a representative model of volatile organic compounds (VOCs) because it is among the most emitted air pollutants with

toxic and carcinogenic nature. Complete catalytic oxidation is a very effective and environmentally-friendly approach for the destructive removal of VOCs from waste gas streams due to the opportunity for a total conversion to CO₂ and water at relatively low temperatures.

The rational design of catalytic materials with improved efficiency in the elimination of VOCs attracts a substantial interest in the field of environmental catalysis because efficient catalysts should combine high activity with economic feasibility. The aim of the present work was the development of Pd-based catalytic materials with high benzene oxidation activity by using appropriate and economically profitable supports. Two metal oxides, namely Al₂O₃ and CeO₂ were selected, considering the cost-effectiveness of alumina and the beneficial role of ceria in VOCs oxidation. Additionally, high surface area alumina was modified by finely dispersed ceria nanoparticles. The effect of Y-doping of alumina-supported ceria on the activity of Pd catalyst was also studied. Catalytic measurements revealed the best performance of Pd catalyst on Y-doped CeO₂ supported on Al₂O₃. The sample exhibited complete benzene conversion at 175 °C and high stability during 24 hours in a stream. The favorable role of Y-doping in improved oxygen mobility of ceria was evidenced by X-ray photoelectron spectral analysis. A line with g-value 1.964, assigned to Ce³⁺, was registered in the EPR spectrum of the sample after catalytic test, focusing on the possible role of Ce³⁺ in oxygen activation. This catalytic material demonstrated the potential to meet the challenging emission regulations in an effective and economically profitable way.

ЕФЕКТ ОТ РАЗЛИЧНИТЕ НОСИТЕЛИ НА ПАЛАДИЕВИ КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ПЪЛНОТО ОКИСЛЕНИЕ НА БЕНЗЕН

Резюме

В тази статия е изследван ефектът на различни носители върху пълното окисление на бензен върху Pd катализатори. Бензенът е избран като представителен модел на летливи органични съединения (ЛОС), тъй като е сред най-излъчваните замърсители на въздуха с токсичен и канцерогенен характер. Пълното каталитично окисление е много ефективен и екологосъобразен подход за деструктивно отстраняване на ЛОС от отпадъчни газови потоци поради възможността за пълно превръщане бензен в СО₂ и вода при относително ниски температури.

Създаването на подходящи каталитични материали с подобрена ефективност за елиминирането на ЛОС привлича значителен интерес в областта на екологичния катализ, тъй като ефективните катализатори трябва да съчетават висока активност с икономическа рентабилност. Целта на настоящата работа е разработването на Pd-нанесени каталитични материали с висока активност при окисление на бензен чрез използване на подходящи и икономически изгодни носители. Избрани са два метални оксида, а именно Al₂O₃ и CeO₂, като се има предвид икономическата ефективност на алуминиевия оксид и благоприятната роля на цериевият диоксид при окислението на ЛОС. Освен това диалуминиевият триоксид, който притежава висока повърхност е модифициран с фино диспергирани наночастици от цериевият диоксид. Изследван е и ефектът от Y-допирането на алуминиево цериевият оксиден носител върху активността на Pd катализатор. Каталитичните измервания показват най-добрата ефективност на паладиевия катализатор върху Y-дотиран цериев диоксид, нанесен на Al₂O₃. В реакцията на ПОБ при 175 °C в поток от въздух образецът показва висока стабилност в продължение на 24 часа. Благоприятната роля на Y-добавка за подобрената кислородна мобилност на кислорода от цериевия диоксид е доказана чрез рентгенов фотоелектронен спектрален анализ. В ЕПР спектъра на пробата след каталитичния тест е регистрирана линия с g-стойност 1.964, която се приписва на Ce³⁺ йоните, които изпълняват ролята на Ce³⁺ йони в

активирането на кислорода. Този каталитичен материал демонстрира потенциал да отговори на строгите разпоредби за очиштането на емисиите по ефективен и икономически изгоден начин.

5. **P. Ts. Petrova, T. T. Tabakova, T. M. Petrova, G. V. Avdeev, L. I. Plieva** „Complete benzene oxidation over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ composites prepared by mechanical mixing“ *Journal of International Scientific Publications: Ecology & Safety* 15 (2021)
[съответства на В4]

Abstract:

Nowadays many researchers are focused on catalytic oxidation as one of the most efficient ways to reduce the harmful emissions from various chemical industries. The use of appropriate highly active catalysts could decrease the operational costs by significantly lowering the temperature for total oxidation of volatile organic compounds (VOCs). The object of the present study is the complete benzene oxidation, used as a probe reaction for the VOCs abatement, over $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CeO}_2$ mixed oxides synthesized via mechanical mixing of cerium hydroxide and cobalt hydroxycarbonate precursors at different time of treatment. The CeO_2 content was 20, 30 and 40 wt.%. All materials were characterized using Brunauer-Emmet-Teller (BET) method, X-ray Diffraction (XRD), and Temperature Programmed Reduction (H_2 –TPR). The mixed oxides exhibited much better catalytic activity in comparison with Co_3O_4 . 100% benzene conversion was reached in the relatively very low temperature range 200 – 250°C, thus confirming the promotional role of ceria. The optimal composition was 70 wt.% $\text{Co}_3\text{O}_4 - 30$ wt.% CeO_2 . The catalyst prepared by 1 min mechanical mixing exhibited the best performance, a slightly lower activity was established in the case of 5 min precursors' grinding. Both catalysts with this best composition reached 100% benzene conversion at 200°C, maintaining stable activity at this temperature without any products of incomplete benzene oxidation. The important role of mechanochemical treatment was evidenced by the significantly worst catalytic behavior over the sample with this optimal composition but prepared by manual mixing. The results showed the promising oxidation activity of low-cost noble metal-free composites synthesized by simple method of mechanochemical mixing for effective VOCs elimination.

ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА БЕНЗЕН ВЪРХУ $\text{Co}_3\text{O}_4 - \text{CeO}_2$ КОМПОЗИТИ,
ПОЛУЧЕНИ ЧРЕЗ МЕХАНИЧНО СМЕСВАНЕ

Резюме

В днешно време много изследователи се фокусират върху каталитичното окисление като един от най-ефективните начини за намаляване на вредните емисии от различни химически индустрии. Използването на подходящи високоактивни катализатори би могло да намали оперативните разходи чрез значително понижаване на температурата за пълно окисление на летливите органични съединения (ЛОС). Обект на настоящото изследване е пълното окисление на бензен, използван като тест реакция за намаляване на ЛОС, върху смесени оксиди $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$, синтезирани чрез механично смесване на прекурсорите цериев хидроксид и кобалтов хидроксикарбонат при различно време на обработка. Съдържанието на CeO_2 е 20, 30 и 40 тегловни %. За охарактеризиране на пробите са използвани методите на нискотемпературна адсорбция на азот (BET), рентгенова прахова дифракция (XRD) и температурно

програмирана редукция с водород (H_2 -TPR). Смесените оксиди показват много по-добра каталитична активност в сравнение с Co_3O_4 . 100% конверсия на бензен е достигната в относително много ниския температурен диапазон от 200-250°C, като по този начин се потвърждава стимулиращата роля на цериевия диоксид в състава на образците. Установен е оптимален състав за проба със 70 тегл. % Co_3O_4 и 30 тегл. % CeO_2 . Катализаторът, синтезиран чрез механично смесване за 1 мин. показва най-добра активност и стабилност. Малко по-ниска активност е установена в образецът получен при 5 min смилане на прекурсорите. И двата катализатора с този състав достигат 100 % конверсия на бензен при 200°C, като поддържат стабилна активност при посочената температура без да са регистрирани продукти от непълно окисление на бензен. Доказана е важната роля на механохимичния синтез на базата на сравнение със значително по-лошото каталитично поведение на образца със същия оптимален състав, но получен при ръчно смесване. Получените резултати демонстрират обещаваща окислителна активност на евтините композити без благородни метали, синтезирани по простия метод на механохимично смесване, за ефективно елиминиране на ЛОС.

6. L. Пиева, **P. Petrova**, G. Pantaleo, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, I. Ivanov, Z. Kaszkur, L.F. Liotta, A.M. Venezia, T. Tabakova „Impact of ceria loading on the preferential CO oxidation over gold catalysts on CeO_2/Al_2O_3 and Y-doped CeO_2/Al_2O_3 supports prepared by mechanical mixing“ *Catalysis Today* 357 (2020) 547-555

[съответства на Г2]

Abstract

Gold catalysts on CeO_2/Al_2O_3 and Y-doped CeO_2/Al_2O_3 supports prepared by mechanical mixing were tested in the preferential CO oxidation in hydrogen rich stream (PROX). The samples were characterised by XRD, HRTEM/HAADF, XPS and TPR measurements and the effect of preparation method on the textural, structural, reductive and catalytic properties was commented. The difference in the catalytic behaviour at the temperatures of interest for fuel cells application (80–120 °C) was not very substantial showing a degree of CO conversion in the range of 60 and 70%. An exception was the highest CO conversion at 80 °C observed over the gold catalyst on CeO_2/Al_2O_3 with 20 wt.% ceria loading. The explanation of the lower activity of gold catalyst on Y-doped CeO_2/Al_2O_3 with the same ceria amount was related to gold dispersion as a key factor for CO oxidation. The positive effect of yttrium was evidenced during long run tests in PROX with CO_2 and water addition to gas stream. The better stability caused by the Y-presence was in agreement with the CO_2 -TPD results showing lower surface basicity.

ВЛИЯНИЕ НА КОЛИЧЕСТВОТО ЦЕРИЕВ ДИОКСИД В ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ ЗА СЕЛЕКТИВНО ОКИСЛЕНИЕ НА СО В ИЗЛИШЪК НА ВОДОРОД

Резюме

Златни катализатори на основата CeO_2/Al_2O_3 и Y-допирани CeO_2/Al_2O_3 носители синтезирани чрез механично смесване, са тествани в реакцията на селективно окисление на СО в богат на водород поток (PROX). За охарактеризиране на

образците са използвани методите на: рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), високо-разделителна трансмисионна електронна микроскопия в режими на светлополно и тъмнополно изображения (HRTEM/HAADF - high angle annular dark field) и температурно програмирана редукция. Коментирани са ефектите на метода на синтез върху текстурните, структурните, редукиращите и каталитичните свойства. При температури (80–120 °C), които са от интерес за приложението на горивни клетки няма съществена разлика в каталитичното поведение на пробите, показвайки конверсия на CO от 60 до 70%. Изключение прави златният катализатор на основата на CeO₂/Al₂O₃ (20 тегл.% CeO₂), който е с най-висока конверсия на CO при 80 °C. Обяснението на по-ниската активност на златен катализатор на основата на Y-дотиран CeO₂/Al₂O₃ със същото количество цериев диоксид е свързано с дисперсията на златото като ключов фактор за окислението на CO. Положителният ефект на итрия е доказан по време на тестовете за стабилност в PROX с добавяне на CO₂ и вода към газовия поток. По-добрата стабилност, дължаща се на присъствието на Y₂O₃, отговаря на резултатите от CO₂-TPD, показващи по-ниска базичност на повърхността.

7. T. Tabakova, L. Ilieva, **P. Petrova**, A.M. Venezia, Y. Karakirova, L.F. Liotta, G. Avdeev „Complete Benzene Oxidation over Mono and Bimetallic Pd—Au Catalysts on Alumina-Supported Y-Doped Ceria“ *Applied Sciences* 10, 3 (2020) 1088

[съответства на ГЗ]

Abstract

The protection of environment and human health stimulates intensive research for abatement of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere. Complete catalytic oxidation is an efficient, environmentally friendly and economically feasible method for elimination of VOCs. This study aims to design high performing and cost-effective catalytic formulations by exploration of appropriate and economically viable supports. Alumina-supported ceria (30 wt.%) and Y₂O₃ (1 wt.%) -doped ceria were prepared by mechanical mixing and were used as support of mono Au (2 wt.%) and Pd (1 wt.%) and bimetallic Pd-Au catalysts. The characterization by textural measurements, X-ray powder diffraction (PXRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), EPR (electron paramagnetic resonance) and temperature-programmed reduction (TPR) was carried out in order to clarify the relationship between catalyst composition, textural, structural and surface properties, reducibility and catalytic performance for complete benzene oxidation. Among all studied catalysts, Pd-based catalysts exhibited the best combustion activity. In particular, monometallic Pd on alumina supported Y-doped ceria attained 100% of complete benzene conversion at 180 °C. These catalytic materials have potential to meet stringent emission regulations in an economical and effective way.

ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА БЕНЗЕН ВЪРХУ МОНО- И БИМЕТАЛНИ Pd-Au КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА Al₂O₃ МОДИФИЦИРАНИ С Y-ДОТИРАН CeO₂

Резюме

Опазването на околната среда и човешкото здраве са повод за активни изследвания с цел намаляване на емисиите от летливи органични съединения (ЛОС) в атмосферата. Пълното каталитично окисление е ефективен, екологичен

и икономически изгоден метод за елиминиране на ЛОС. Това проучване има за цел да проектира високоефективни и рентабилни каталитични материали, посредством използването на подходящи и икономически изгодни носители. Като носител на моно Au (2 тегл.%) и Pd (1 тегл.%) и биметални Pd-Au катализатори е използван Al_2O_3 модифициран с Y-дотиран CeO_2 (30 тегл.% CeO_2 и 1 тегл.% Y_2O_3) получен чрез механично смесване. За да се изясни връзката между състава на катализатора, текстурните, структурните, повърхностните редукиционни и каталитични свойства в реакцията на пълно окисление на бензен, образците са характеризирани с помощта на рентгенова прахова дифракция (PXRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), EPR (електронен парамагнитен резонанс) и температурно-програмирана редукция (TPR). От всички изследвани проби, катализаторите на основата на Pd показват най-добра активност при окисление. За монометалния Pd катализатор на основата на Al_2O_3 , модифициран с Y-дотиран CeO_2 е регистрирана 100% конверсия на бензен при 180 °C.

8. L. Pieva, **P. Petrova**, G. Pantaleo, R. Zanella, Z. Kaszukur, L.F. Liotta, A. M. Venezia, T. Tabakova „Pure hydrogen production via PROX over gold catalysts on alumina supported Y-doped ceria: Effect of support preparation“ *Proceedings of the 5th World Congress on New Technologies, NEWTECH 2019*; Lisbon; Portugal, Art. No ICNFA 111, Avestia Publishing (2019)

[съответства на Г4]

Abstract

Gold catalysts on $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and Y-doped $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ supports (20 wt.% CeO_2 and 1 wt.% Y_2O_3) were synthesized. The mixed oxide supports were prepared by impregnation (IM) or by mechanical mixing (MM). The samples were characterised by BET, XRD and HRTEM/HAADF measurements. The catalytic properties in the preferential CO oxidation in hydrogen rich stream (PROX) using gas feed composition: 60% H_2 + 1% CO + 1% O_2 (He as balance) were estimated. The effect of supports preparation on the gold loading and its dispersion, supports features and catalytic performance was commented. The positive effect of yttrium for catalysts stability was evidenced during long run tests in PROX with CO_2 and water addition to gas stream. The obtained results could be useful for the design of catalysts for CO-free hydrogen production with good PROX performance at reasonable price.

ПОЛУЧАВАНЕ НА ЧИСТ ВОДОРОД ПРИ СЕЛЕКТИВНО ОКИСЛЕНИЕ НА СО ВЪРХУ ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА Y- $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.
ВЛИЯНИЕ НА МЕТОДА НА СИНТЕЗ НА НОСИТЕЛИТЕ

Резюме

Синтезирани са златни катализатори на основата на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Y-допирани $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 тегл. % CeO_2 и 1 тегл. % Y_2O_3). Смесените оксидни носители са получени чрез импрегниране (IM) и механично смесване (MM). За охарактеризиране на образците са използвани методите на: нискотемпературна адсорбция на азот (БЕТ), рентгенова дифракция (XRD), високо-разделителна трансмисионна електронна микроскопия в режими на светлополно и тъмнополно изображение (HRTEM/HAADF - high angle annular dark field). Изследвана е каталитичната активност и стабилност на пробите в реакцията на селективно окисление на СО в поток богат на водород (PROX) със следния състав: 60% H_2 + 1% CO + 1% O_2 (He за баланс). Коментирани са ефектите от получаването на носителите на злато съдържащите образци, дисперсията му,

съдържанието му и др. Положителният ефект на итрия е доказан по време на тестовете за стабилност в PROX с добавяне на CO₂ и вода към газовия поток. Получените резултати могат да бъдат полезни при разработването на катализатори за производство на водород без CO с добри PROX характеристики на достъпна цена.

9. L. Ilieva, **P. Petrova**, G. Pantaleo, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, Z. Kaszukur, G. Munteanu, I. Yordanova, L.F. Liotta, A.M. Venezia, T. Tabakova „Alumina supported Au/Y-doped ceria catalysts for pure hydrogen production via PROX“ *International Journal of Hydrogen Energy* 44, 1 (2019) 233-245
[съответства на Г5]

Abstract

Gold catalysts on Y-doped ceria dispersed on high surface area γ -Al₂O₃ were synthesized and tested in preferential CO oxidation in hydrogen rich stream (PROX). The effect of ceria loading (10, 20 or 30 wt%) was studied. The gold catalyst with the lowest ceria amount exhibited the highest PROX activity. The addition of Y₂O₃ (1 wt%) led to improved performance. The most favorable effect was observed in the sample with 20 wt% ceria amount. This gold catalyst showed good PROX activity and stability in the presence of CO₂ and water. Catalysts characterization by XRD, HRTEM/HAADF, XPS and H₂-TPR was used to elucidate the relationship between the chemical composition, state of gold, support features and catalytic properties.

ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НАНЕСЕНИ НА Y- CeO₂/Al₂O₃ НОСИТЕЛИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ЧИСТ ВОДОРОД ПРИ СЕЛЕКТИВНО ОКИСЛЕНИЕ НА СО

Резюме

Златни катализатори на основата Y-допирани CeO₂ /Al₂O₃ носители са синтезирани и тествани в реакцията на селективно окисление на СО в богат на водород поток (PROX).

Изследван е ефектът на количеството цериев диоксид (10, 20 или 30 тегл.%) в образците. Златният катализатор с най-ниско количество цериев диоксид показва най-висока активност в PROX. Добавянето на Y₂O₃ (1 wt%) води до подобрена каталитична производителност. Най-благоприятен ефект се наблюдава при златния катализатор с 20 тегл.% CeO₂. Той показва добра PROX активност и стабилност в присъствието на СО₂ и вода. За да се изясни връзката между химичния състав на катализатора, състоянието на златото и каталитичните свойства, образците са характеризирани с помощта на рентгенова дифракция (XRD), високо-разделителна трансмисионна електронна микроскопия в режими на светлополно и тъмнополно изображения (HRTEM/HAADF - high angle annular dark field), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и температурно-програмирана редукция (TPR).

10. L. Ilieva, **P. Petrova**, G. Pantaleo, R. Zanella, Z. Kaszukur, L.F. Liotta, A. M., Venezia, A. M., T. Tabakova „Effect of preparation method on the performance for PROX of gold catalysts on alumina supported Y-doped ceria“ *International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology* 7, Avestia Publishing, (2019)
[съответства на Г6]

Abstract

Gold catalysts on CeO₂/Al₂O₃ and Y-doped CeO₂/Al₂O₃ supports (20 wt.% CeO₂ and 1 wt.% Y₂O₃) were synthesized. The mixed oxide supports were prepared by impregnation (IM) or by mechanical mixing (MM). The samples were characterised by BET, XRD and HRTEM/HAADF measurements. The catalytic properties in the preferential CO oxidation in hydrogen rich stream (PROX) using gas feed composition: 60% H₂ + 1% CO + 1% O₂ (He as balance) were estimated. The effect of supports preparation on the gold loading and its dispersion, supports features and catalytic performance was commented. The positive effect of yttrium for catalysts stability was evidenced during long run tests in PROX with CO₂ and water addition to gas stream. The obtained results could be useful for the design of catalysts for CO-free hydrogen production with good PROX performance at reasonable price.

ВЛИЯНИЕ НА МЕТОДА НА СИНТЕЗ ВЪРХУ РАБОТАТА НА ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА МОДИФИЦИРАН С Y- CeO₂/Al₂O₃ ЗА СЕЛЕКТИВНО ОКИСЛЕНИЕ НА СО В ИЗЛИШЪК НА ВОДОРОД

Резюме

Синтезирани са златни катализатори на основата CeO₂/Al₂O₃ и Y-допирани CeO₂/Al₂O₃ (20 тегл.% CeO₂ и 1 тегл.% Y₂O₃) носители. Смесенооксидните носители са получени чрез импрегниране (IM) или чрез механично смесване (MM). За охарактеризиране на образците са използвани методите на: нискотемпературна адсорбция на азот (БЕТ), рентгенова дифракция (XRD) и високо-разделителна трансмисионна електронна микроскопия в режими на светлополюсно и тъмнополюсно изображения (HRTEM/HAADF - high angle annular dark field). Изследвана е каталитичната активност и стабилност на пробите в реакцията на селективно окисление на СО в поток богат на водород (PROX) със следния състав: 60% H₂ + 1% СО + 1% O₂ (He за баланс). Обсъдено е влиянието на метода на получаване на носителите в нанесените златни катализатори, дисперсията на златото, характеристиките на носителите и каталитичната работа на образците в PROX. Доказан е положителният ефект на итрия за стабилност в катализаторите по време на тестовете в PROX с добавяне на СО₂ и вода към газовия поток. Получените резултати могат да бъдат полезни за разработването на катализатори за производство на водород без СО с добра PROX производителност на достъпна цена.

11. L. Пиева, A.M. Venezia, **P. Petrova**, G. Pantaleo, L.F. Liotta, R. Zanella, Z. Kaszkur, T. Tabakova „Effect of Y modified ceria support in mono and bimetallic Pd–Au catalysts for complete benzene oxidation“ *Catalysts* 8, 7 (2018) 283
[съответства на Г7]

Abstract

Mono metallic and bimetallic Pd (1 wt. %)–Au (3 wt. %) catalysts were prepared using two ceria supports doped with 1 wt. % Y₂O₃. Yttrium was added by impregnation or co-precipitation. The catalyst synthesis was carried out by deposition–precipitation method, with sequential deposition–precipitation of palladium over previously loaded gold in the case of the bimetallic samples. The obtained materials, characterized by X-ray powder diffraction (XRD), High resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and

temperature programmed reduction (TPR) techniques, were tested in the complete benzene oxidation (CBO). The results of the characterization analyses and the catalytic performance pointed to a close relationship between structural, redox, and catalytic properties of mono and bimetallic catalysts. Among the monometallic systems, Pd catalysts were more active as compared to the corresponding Au catalysts. The bimetallic systems exhibited the best combustion activity. In particular, over Pd–Au supported on Y-impregnated ceria, 100% of benzene conversion towards total oxidation at the temperature of 150 °C was obtained. Comparison of surface sensitive XPS results of fresh and spent catalysts ascertained the redox character of the reaction.

ЕФЕКТ НА Y-МОДИФИЦИРАНИ ЦЕРИЕВО ОКСИДНИ НОСИТЕЛИ В
МОНО И БИМЕТАЛНИ Pd–Au КАТАЛИЗАТОРИ ЗА
ПЪЛНО ОКИСЛЯВАНЕ НА БЕНЗЕН

Резюме

Синтезирани са две серии монометални (Pd, Au) и биметални Pd (1 тегл. %)–Au (3 тегл. %) катализатори върху дотирани с 1 тегл. % Y₂O₃ цериев диоксид. Дотирането с итрий е направено по методите на импрегниране или сътаяване. Катализаторите са получени по метода на отлагане с утаяване, като в случая на биметалните образци е използвано последователно отлагане с утаяване на паладиев оксид върху предварително нанесено в образеца злато. Получените материали са характеризирани с помощта на методите рентгенова прахова дифракция (XRD), трансмисионна електронна микроскопия с висока разделителна способност (HRTEM), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и техники за програмирана редукция на температурата (TPR), и тествани в реакцията на пълно окисление на бензен (ПОБ). Резултатите от проведените анализи показват тясна връзка между структурните, редокс и каталитичните свойства на моно- и биметалните катализатори. От монометалните системи, Pd катализаторите са по-активни в сравнение със съответните Au катализатори. Биметалните системи проявяват най-висока окислителна активност. При температура от 150 °C е регистрирана 100% конверсия на бензен към пълно окисление върху Pd–Au катализатор на дотирания с Y- цериев диоксид носител получен чрез импрегниране. Сравнението на повърхностно чувствителни XPS резултати на пресни и отработени катализатори установи редокс характера на реакцията.

12. **P.Ts. Petrova**, G. Pantaleo, A.M. Venezia, L.F. Liotta, Z. Kaszukur, T.T. Tabakova, L.I. Pieva „Y-doped ceria-supported gold and palladium mono- and bimetallic catalysts for complete propene oxidation“ *Bulgarian Chemical Communications* 50 (2018) 9-16

[съответства на Г8]

Abstract

Monometallic Au and Pd as well as bimetallic Pd-Au particles deposited on Y-doped ceria supports were studied in complete propene oxidation (CPO), which was used as a probe reaction for aliphatic hydrocarbons abatement. Ymodified ceria supports (1 wt.% Y₂O₃) were prepared by impregnation and coprecipitation. Gold (3 wt.% Au) and palladium (1 wt.% Pd) containing samples were prepared by deposition-precipitation method. Bimetallic Pd-Au catalysts were prepared by adding palladium to already deposited gold. Catalyst samples were characterized by BET, XRD, TPR,

and XPS techniques. In general, the catalytic activity in CPO did not differ significantly in the presence of Y dopant and because of synthesis method of mixed oxide support. Total propene conversion over gold catalysts was reached at 220 °C. Pd-based catalysts demonstrated a higher oxidation activity in comparison with Au-based samples showing 100% propene conversion at 200 °C. The lowest temperature of total propene oxidation of 180 °C was achieved over the bimetallic Pd-Au catalysts and long-term catalytic performance showed good stability with no loss of catalytic activity.

ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА ПРОПЕН ВЪРХУ МОНО- И БИМЕТАЛНИ Pd-Au КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА Y-ДОТИРАН CeO₂

Резюме

Монометални (Au, Pd) и биметални Pd-Au частици, нанесени на Y-дотирани цериевооксидни носители, са изследвани в моделната реакция на пълно окисление на пропен за пречистване на въздух от алифатни въглеводороди. Y-модифицираните цериевооксидни носители (1 тегл.% Y₂O₃) са синтезирани чрез импрегниране или съутаяване. Злато- (3 тегл.% Au) и паладий-съдържащите (1 тегл.% Pd) катализатори са получени по метода на отлагане чрез утаяване. Биметалните Pd-Au катализатори са синтезирани чрез добавяне на паладий към предварително нанесено злато. Получените катализатори са охарактеризирани с помощта на нискотемпературна адсорбция на азот (БЕТ), рентгенова дифракция, температурно-програмирана редукция и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Като цяло каталитичната активност не зависи съществено от наличието на итриевия допант и метода на синтез на смесенооксидните носители. Пълното окисление на пропен в присъствие на златните катализатори е регистрирано при 220 °C. Pd-съдържащите катализатори проявяват по-висока окислителна активност в сравнение със златните, показвайки 100% окисление на пропен при 200 °C. Биметалните Pd-Au катализатори показват 100% конверсия на пропен при най-ниски температури от 180 °C и стабилност без загуба на каталитична активност по време на каталитична работа.

13. L. Pieva, **P. Petrova**, G. Pantaleo, R. Zanella, L.F. Liotta, V. Georgiev, S. Boghosian, Z. Kaszkar, J. W. Sobczak, W. Lisowski, A.M. Venezia, T. Tabakova „Gold catalysts supported on Y-modified ceria for CO-free hydrogen production via PROX“ *Applied Catalysis B: Environmental* 188 (2016) 154 – 168

[съответства на Г9]

Abstract

The preferential CO oxidation in the presence of excess hydrogen (PROX) was studied over gold catalysts on yttrium-modified ceria supports synthesized by impregnation (IM) and co-precipitation (CP) methods. In order to avoid oxygen vacancies ordering by heavily yttrium doping, a low extent Y-modification of ceria (up to 7.5 wt.% Y₂O₃, i.e., 11 at.% Y) was investigated. The samples were characterized by XRD, HRTEM/HAADF, Raman and XP spectroscopy and TPR measurements. At the operating temperature of the fuel cells (80–120 °C) the selectivity of the Y-doped gold catalysts was larger than that of Au/CeO₂. However, at these temperatures all studied catalysts exhibited quite similar PROX activity and selectivity. This was explained by the similarity in relatively small average size of gold particles (estimated by HRTEM in the 2.1–3.5 nm range) and the reducibility of

ceria surface layers. Raman spectroscopy showed a higher extent of bulk defects, O vacancies and interstitials with increasing Y-doping in the supports made by the CP method and based on sequential spectra obtained under oxidizing and reducing conditions- enabled the assignment of a band at $\sim 605\text{ cm}^{-1}$ to a vibrational mode within the anionic (oxygen) sub-lattice that involve mobile (detachable) oxygen atoms that can be delivered by the support under suitable conditions. The absence of correlation between CO conversion and yttrium loading could suggest a preferential role played by the surface modification and surface oxygen mobility in PROX. Although under ideal conditions there was not substantial dependence of the behavior in PROX on the preparation method of doped supports, the IM method was more appropriate than the CP method for PROX with CO_2 and water addition to the gas feed. The improved tolerance to CO_2 could be explained by the lowering of ceria surface basicity due to the nanosized Y_2O_3 , covering ceria grains.

ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА Y-ДОТИРАН CeO_2 ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ЧИСТ ВОДОРОД В СЕЛЕКТИВНО ОКИСЛЕНИЕ НА CO

Резюме

Златни катализатори с итрий-модифицирани цериеви носители, синтезирани чрез методите на импрегниране (IM) и съвместно утаяване (CP), са изследвани в реакцията на селективно окисление на CO в излишък на водород (PROX). Използвана е малка степен на модифициране на CeO_2 с Y_2O_3 (до 7,5 тегловни % Y_2O_3 , т.е. 11 ат.% Y). За охарактеризиране на образците са използвани методите на: рентгенова дифракция (XRD), раманова и рентгенова фотоелектронна спектроскопия и високо-разделителна трансмисионна електронна микроскопия в режими на светлополно и тъмнополно изображения (HRTEM/HAADF - high angle annular dark field) и температурно програмирана редукция. Установено е че при работната температура на горивните клетки ($80\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$) селективността на златни катализатори на основата на модифицираните с Y цериевооксидни носители е по-голяма от тази на Au/CeO_2 . Въпреки това, при тези температури всички изследвани катализатори показват доста сходна PROX активност и селективност. Това се обяснява с приликата в сравнително малкия среден размер на златните частици (оценен от HRTEM в диапазона $2.1\text{--}3.5\text{ nm}$) и редуцируемостта на цериевите повърхностни слоеве. Данните от Рамановото спектроскопско изследване показва, че увеличаването на количеството на Y-допант в CP носителите, води до формирането на по-висока степен на обемни дефекти, O-ваканции и междинни частици установени на базата на последователни спектри, получени при окислителни и редукционни условия. Това позволява да се определи ивица при $\sim 605\text{ cm}^{-1}$ на вибрационен режим в анионната (кислородна) субрешетка, който включва подвижни (отделящи се) кислородни атоми, които могат да бъдат доставени от носителя при подходящи условия. Поради отсъствието на корелация между конверсията на CO и модификацията с итрий е направена връзка за ролята на повърхностната модификация на CeO_2 и мобилността на повърхностния кислород в PROX. Въпреки че в PROX при стандартни условия не се наблюдава съществена зависимост от метода на синтез и поведението на катализаторите получени от модифицираните носители, след добавяне на CO_2 и вода към подавания газосен поток, се откриват съществени разлики. Установи се, че методът на импрегниране на носителите е по-подходящ от метода на съутаяване. По-

добрата устойчивост на деактивирането на CO_2 е обяснено с понижаването на базичността на повърхността на цериевия диоксид, поради наноразмерния Y_2O_3 , покриващ цериевите зърна.

14. L. Ilieva, P. Petrova, L.F. Liotta, J.W. Sobczak, W. Lisowski, Z. Kaszukur, G. Munteanu, T. Tabakova „Gold catalysts on Y-doped ceria supports for complete benzene oxidation“ *Catalysts* 6, 7 (2016) 99

[съответства на Г10]

Abstract

Gold (3 wt. %) catalysts on Y-doped (1, 2.5, 5 and 7.5 wt. % Y_2O_3) ceria supports prepared by coprecipitation (CP) or impregnation (IM) were studied in complete benzene oxidation (CBO). A low-extent Y modification was chosen to avoid ordering of oxygen vacancies. The samples were characterized by XRD, TGA, XPS and TPR techniques. A positive role of air pretreatment at 350 °C as compared to 200 °C was established for all Y-containing catalysts and it was explained by cleaning the active sites from carbonates. The oxygen supply cannot be considered as a limiting step for benzene oxidation except for the high 7.5%-doped samples, as suggested by TGA and TPR data. On the basis of XPS results of fresh and used in CBO catalysts, the presence of cationic gold species does not seem important for high CBO activity. The gold catalyst on an IM support with 1% Y-doping exhibited the best performance. A 100% benzene conversion was achieved only over this catalyst and Au/ceria, while it was not reached even at 300 °C over all other studied catalysts. Gold and ceria particle agglomeration or coke formation should be excluded as a possible reason, and the most probable explanation could be associated with the importance of the benzene activation stage.

ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА Y-ДОТИРАН CeO_2 ЗА ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА БЕНЗЕН

Резюме

Златни (3 тегл. %) катализатори върху Y-допирани (1, 2,5, 5 и 7,5 тегл. % Y_2O_3) цериеви носители, приготвени чрез съутаяване (CP) или импрегниране (IM), са изследвани в реакцията на пълно окисление на бензен (ПОБ). Използвана е малка степен на модифициране на CeO_2 с Y_2O_3 . За охарактеризиране на образците са приложени методите на: рентгенова дифракция (XRD), термогравиметричен анализ (TGA), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), и температурно програмирана редукция (TPR). За всички Y-съдържащи катализатори е установена положителната роля на предварителната обработка на въздуха при 350 °C в сравнение с предобработката при 200 °C. Обяснение е потърсено в почистването на активните центрове от карбонати на повърхността на катализатора. Както се предполага от данните за TGA и TPR доставянето на кислород не може да се счита за ограничаваща стъпка за окислението на бензен, с изключение на пробите с високо съдържание на допант (7,5% Y_2O_3). Резултатите от XPS изследване на пресни и отработени в ПОБ катализатори, показват, че присъствието на златни катйони не изглежда важно за висока ПОБ активност. Златният катализатор върху IM носителя дотиран с 1% Y_2O_3 показва най-добра производителност. 100% конверсия на бензен е установена само при

този катализатор и Au/CeO₂. При всички други изследвани катализатори 100% конверсия на бензен не се достига дори при 300 °C. Възможната причина за поведението на образците е потърсена във важността на етапа на активиране на бензена като е изключена агломерацията на златните и цериевите частици или в образуването на кокс.

15. **P. Petrova**, M. Milanova, T. Tabakova, L. Ilieva „Nanosized gold catalysts on cobalt-modified ceria supports for complete benzene oxidation: effect of support preparation and pretreatment conditions“ *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 5, 51 (2016) 500 – 507

[съответства на B5]

Abstract

The volatile organic compounds (VOC) dangerous for human health are considered great contributors to air pollution. The toxic benzene is extensively applied in the industry. Its complete oxidation is often studied as a model reaction of VOCs combustion since benzene is a very stable organic molecule. Nanosized gold catalysts on Co-doped ceria supports prepared by co-precipitation and mechanochemical mixing are studied. Catalytic tests aimed at complete benzene oxidation and in situ FT-IR measurements are performed. Different catalytic behavior attributed to differences in the structure and the properties of the support is observed. The presence of Co-phase of enhanced redox properties influenced both by gold and modified ceria could be responsible for the high catalytic activity observed at relatively low temperatures in case of mechanochemical mixing mode used.

НАНОРАЗМЕРНИ ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА КОБАЛТ-МОДИФИЦИРАНИ ЦЕРИЕВИ НОСИТЕЛИ ЗА ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА БЕНЗЕН: ЕФЕКТ ОТ МЕТОДА НА СИНТЕЗ НА НОСИТЕЛИТЕ И УСЛОВИЯТА НА ПРЕДВАРИТЕЛНА ОБРАБОТКА

Резюме

Опасните за човешкото здраве летливи органични съединения (ЛОС), се смятат като голям фактор за замърсяването на въздуха. Токсичният бензен намира широко приложение в промишлеността. Тъй като молекулата му е много стабилна, неговото пълно окисление често се използва като моделна реакция за окисление на ЛОС. Изследвани са наноразмерни златни катализатори на основата на Со-допирани цериевооксидни носители получени чрез съутаяване и механохимично смесване. Проведени са каталитични тестове и in situ инфрачервени спектроскопски измервания с преобразуване на Фурие (in situ FT-IR) в реакцията на пълно окисление на бензен. Различното каталитично поведение се дължи на разликите в структурата и свойствата на носителя. Наличието на Со-фаза с подобрени окислително-редукционни свойства, които се повлияват както от златото, така и от модифицирана церия, може да бъде причина за високата каталитична активност, наблюдавана при сравнително ниски температури когато се прилага механохимично смесване.

16. L. Пиева, G. Pantaleo, N. Velinov, T. Tabakova, **P. Petrova**, I. Ivanov, G. Avdeev, D. Paneva, A.M. Venezia „NO reduction by CO over gold catalysts supported on Fe-loaded ceria“ *Applied Catalysis B: Environmental* 174-175 (2015) 176 – 184
[съответства на Г11]

Abstract

Nanosized gold catalysts on Fe-loaded ceria were studied in NO reduction by CO in the presence of H₂ and water. The Fe-modified ceria supports (5, 10 and 20 wt% Fe₂O₃) were synthesized by two different methods: mechanochemical mixing (MM) and impregnation (IM) methods. Gold (3 wt%) was loaded by deposition-precipitation method. The samples were characterized by XRD and H₂-TPR measurements; Mössbauer spectroscopy results of fresh and used catalysts were used for clarifying the role of Fe addition. It was established that the presence of very small gold particles was not of crucial importance. The Fe-modification of ceria was beneficial for NO conversion, however it decreased the selectivity to N₂ by increasing the selectivity to N₂O. The 100% selectivity to N₂ at 250 °C as well as a high catalytic activity and stability was observed over gold catalyst on ceria support containing 5 wt% Fe₂O₃ and prepared by IM method.

РЕДУКЦИЯ НА NO С СО ВЪРХУ ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА МОДИФИЦИРАН С Fe₂O₃ -ЦЕРИЕВ ДИОКСИД

Резюме

Наноразмерни златни катализатори на основата на модифициран с Fe₂O₃ цериев диоксид са изследвани при редукция на NO с СО в присъствието на водород и вода. Fe-модифицираните цериеви носители (5, 10 и 20 тегл.% Fe₂O₃) са синтезирани по два различни метода: механохимично смесване (ММ) и импрегниране (ИМ). Златото (3 тегл.%) е нанасено по метода на отлагане с утаяване. За охарактеризиране на образците са използвани методите на: рентгенова дифракция (XRD), Mössbauer спектроскопия и температурно програмирана редукция (TPR). Резултатите от Mössbauer спектроскопията на свежи и отработени катализатори са използвани за изясняване на ролята на модифицирането с Fe. Установено е, че наличието на много малки златни частици не е от решаващо значение. Модифицирането цериев диоксид с Fe₂O₃ е от полза за превръщането на NO, но намалява селективността към N₂ чрез увеличаване на селективността към N₂O. 100% селективност към N₂ при 250°C, както и високата каталитична активност и стабилност са наблюдавани при златен катализатор на основата на модифициран 5 тегл.% Fe₂O₃ цериев диоксид получен по ИМ метод.

17. T. Tabakova, L. Пиева, **P. Petrova**, A.M. Venezia, G. Avdeev, R. Zanella, Y. Karakirova „Complete benzene oxidation over mono and bimetallic Au–Pd catalysts supported on Fe-modified ceria“ *Chemical Engineering Journal* 260 (2015) 133-141
[съответства на Г12]

Abstract

Mono-(Au, Pd) and bimetallic Au–Pd catalysts supported on Fe-modified ceria were synthesized and characterized by XRD, TEM, XPS, and TPR techniques. The effect of support preparation (impregnation or mechanochemical mixing) on the structural,

electronic, reductive and catalytic properties of the catalysts for complete benzene oxidation was investigated. The best catalytic performance and the positive role of Pd deposition on already deposited gold was observed over bimetallic catalyst supported on prepared by impregnation Fe–Ce support. Complete conversion of benzene was achieved over the most active bimetallic catalyst at 200°C. During the 24 h stability test at 200°C the activity remained constant.

ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА БЕНЗЕН ВЪРХУ МОНО- И БИМЕТАЛНИ Pd-Au КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА МОДИФИЦИРАНИ С Fe₂O₃- CeO₂

Резюме

Моно-(Au, Pd) и биметални Au-Pd катализатори, нанесение върху Fe-модифициран цериев диоксид, са синтезирани и характеризирани с помощта на рентгенова дифракция (XRD), трансмисионната електронна микроскопия (ТЕМ), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и температурно програмирана редукция (TPR). Изследвано е влиянието на метода на синтез на носителя (импрегниране или механохимично смесване) върху структурните, електронните, редукционните и каталитични свойства на катализаторите за пълно окисление на бензен. Установена е положителната роля на отлагане на PdO върху вече нанесеното злато на биметален катализатор, получен от Fe-Ce носител синтезиран по метода на импрегниране, за който е регистрирана 100% конверсия на бензен при 200° С. По време на 24 - часов тест за стабилност при 200°C активността му остава постоянна.

18. L. Ilieva, **P. Petrova**, T. Tabakova, G. Pantaleo, V. Montes, J.W. Sobczak, W. Lisowski, Z. Kaszkur, M. Boutonnet, A.M. Venezia „Pure hydrogen production via PROX over gold catalysts supported on Pr-modified ceria“ *Fuel* 134 (2014) 628-635 [съответства на Г13]

Abstract

Two series of Pr-doped (5 and 10 at.% Pr) cerium oxides were synthesized by impregnation (IM) and microemulsion method (ME). The Au catalysts (3 wt.%) supported on these oxides were tested in PROX. The samples were characterized by XRD, XPS and TPR measurements. At the operating temperature of the fuel cells (80–120°C) gold catalysts on Pr-doped ceria supports synthesized by IM method exhibited much higher PROX activity as compared to the case of ME method. The observed different catalytic behavior was attributed to the different support preparation affecting the gold particle sizes and the mixed support features. In the case of mixed supports synthesized by IM the size of gold particles established by XRD is smaller and the supply of oxygen evidenced by the obtained TPR results is higher as compared to the gold catalysts on the ME prepared mixed supports. The higher gold dispersion as well as the more defective structure assumed by higher microstrain parameter of ceria lattice (XRD data) due to Pr-doping by IM method, improved both the reducibility and the PROX activity up to 120°C.

ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА Pr -ДОТИРАН CeO₂
ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ЧИСТ ВОДОРОД
ПРИ СЕЛЕКТИВНО ОКИСЛЕНИЕ НА СО

Резюме

Синтезирани са две серии цериеви оксиди, дотирани с Pr (5 и 10 ат.% Pr), чрез импрегниране (IM) и микроемулсионен метод (ME). Au катализаторите (3 тегл. %), нанесени върху тези оксиди, бяха тествани в реакцията на СО в излишък на водород (PROX). Образците с охарактеризирани с помощта на: ретгенова прахова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и температурно програмирана редукция (TPR). При работната температура на горивните клетки (80-120°C) златните катализатори върху Pr-дотираните цериевооксидни носители, синтезирани по метода IM, показват много по-висока PROX активност в сравнение с метода ME. Наблюдаваното различно каталитично поведение се дължи на различната техника на синтез на носителите, което влияе върху размерите на златните частици и характеристиките на смесенооксидните носители. При смесенооксидните носители синтезирани по метода IM, установеният чрез XRD размер на златните частици е по-малък и според получените резултати от TPR, подаването на кислород, е по-високо в сравнение със златните катализатори върху смесенооксидни носители, синтезирани по метода ME. По-голямата дисперсия на златото, както и по-дефектната структура, предполагаща по-висок параметър на микродеформации на цериевооксидната решетка (XRD данни), се дължи на празеодим модифицирания цериевооксиден носител по метода IM, в резултат на което при златните катализатори се подобряват както редуцируемостта, така и PROX активността при температури до 120 °C.

19. **P. Petrova**, T. Tabakova, G. Munteanu, R. Zanella, M. Tsvetkov, L. Ilieva „Gold catalysts on Co-doped ceria for complete benzene oxidation: Relationship between reducibility and catalytic activity“ *Catalysis Communications* 36 (2013) 84-88
[съответства на В6]

Abstract

Very high catalytic activity in complete benzene oxidation (CBO) was observed over gold catalyst on prepared by mechanochemical mixing CeO₂-Co₃O₄ (10 wt.% of dopant). It was significantly higher compared with gold catalysts supported on ceria doped with 5 wt.% or 15 wt.% Co₃O₄. The presence of Co₃O₄ phase and Co-modified ceria was observed by XRD data. The HRTEM/HAADF results revealed that the doping with 10 wt.% Co₃O₄ was favorable for the higher gold dispersion. The highest reducibility, i. e. ability of oxygen supplying of gold catalyst on ceria doped with 10 wt.% Co₃O₄ correlates with the highest oxidation activity in CBO.

ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА ДОТИРАН С КОБАЛТ
ЦЕРИЕВ ДИОКСИД ЗА ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА БЕНЗЕН: ВРЪЗКА МЕЖДУ
РЕДУЦИРУЕМОСТТА И КАТАЛИТИЧНАТА АКТИВНОСТ

Резюме

Наблюдавана се много висока каталитична активност в реакцията на пълно окисление на бензен (ПОБ) върху златен катализатор на основата на синтезиран

чрез механохимично смесване $\text{CeO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ носител (10 тегл. % допант). Тя е значително по-висока в сравнение със златните катализатори, на основата на цериев диоксид модифициран с 5 тегл. % или 15 тегл. % Co_3O_4 . Данни от рентгеновата прахова дифракция (XRD) показват наличието на Co_3O_4 фаза в модифицирания с Co_3O_4 цериевооксиден носител. Резултатите от високо-разделителната трансмисионна електронна микроскопия в режими на светлополно и тъмнополно изображения (HRTEM/HAADF - high angle annular dark field) сочат, че допирането с 10 тегл. % Co_3O_4 е благоприятно за по-високата дисперсия на златото. Най-високата редуцируемост (т.е. способност за снабдяване с кислород) на златния катализатор върху цериевия диоксид допиран с 10 тегл. % Co_3O_4 , корелира и с най-високата му активност в ПОБ.

20. T. Tabakova, D. Dimitrov, M. Manzoli, F. Vindigni, **P. Petrova**, L. Ilieva, R. Zanella, K. Ivanov „Impact of metal doping on the activity of Au/CeO₂ catalysts for catalytic abatement of VOCs and CO in waste gases“ *Catalysis Communications* 35 (2013) 51–58

[съответства на В7]

Abstract

The catalytic performance in the total oxidation of CO and methanol over gold catalysts supported on ceria doped by different metal oxides (Me = Fe, Mn and Co) was studied and a strong influence of the nature of dopant was observed. The activity towards the oxidation of CO and CH₃OH was in the order: AuCeCo > AuCe > AuCeFe > AuCeMn. The characterization by XRD and HRTEM evidenced differences in the average size and the distribution of gold particles. AuCeCo catalyst exhibited superior low-temperature CO oxidation activity (100% conversion degree was obtained at 25°C) and almost 100% total oxidation of CH₃OH at about 40°C. Higher hydrogen consumption was estimated by means of TPR over this catalyst. The effect of modification with Co_3O_4 of Au/CeO₂ catalysts on their CO oxidation activity was further studied by varying of the dopant content (5, 10 and 15 wt.% Co_3O_4).

ВЛИЯНИЕ НА МОДИФИЦИРАНЕТО С ПРЕХОДНИ МЕТАЛИ ВЪРХУ АКТИВНОСТТА НА Au/CeO₂ ЗА КАТАЛИТИЧНО ОТСТРАНЯВАНЕ НА ЛОС И СО В ОТПАДЪЧНИТЕ ГАЗОВЕ

Резюме

Изследвана е каталитичната активност и стабилност на златни катализатори на основата на цериев диоксид, модифициран с различни метални оксиди (Me = Fe, Mn и Co) в реакциите на пълно окисление на СО и метанол. Наблюдавано е силно влияние на природата на допанта. Активността на пробите при окислението на СО и CH₃OH е представена в следния ред: AuCeCo > AuCe > AuCeFe > AuCeMn. Резултатите от рентгеновата прахова дифракция (XRD) и високо-разделителна трансмисионна електронна микроскопия (HRTEM) свидетелстват за разлики в средния размер и разпределението на златните частици. Катализаторът AuCeCo показва най-висока активност при нискотемпературно окисление на СО (100% конверсия на СО получена при 25°C) и почти 100% превръщане на CH₃OH при около 40°C. По-високата консумация на водород на този катализатор е регистрирана с помощта на температурно програмирана редукация (TPR). Ефектът от модифицирането с Co_3O_4 на катализаторите Au/CeO₂ върху активността им при окисление на СО е

допълнително проучен чрез промяна на съдържанието на допант (5, 10 и 15 тегл. % Co_3O_4).

21. L. Ilieva, **P. Petrova**, T. Tabakova, R. Zanella, Z. Kaszukur „Gold catalysts on ceria doped with MeO_x (Me = Fe, Mn, Co and Sn) for complete benzene oxidation: effect of composition and structure of the mixed supports“ *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 105, 1 (2012) 23-37

[съответства на B8]

Abstract

Gold catalysts supported on ceria doped with different metal oxides (Fe, Mn, Co and Sn) were synthesized using two techniques: CP and mechanochemical activation. The catalytic activity in complete benzene oxidation (CBO) was studied. The samples were characterized by means of XRD and high resolution transmission electron microscopy, and non-significant differences in the average size and the distribution of gold particles were observed. This means that the main reason for the different catalytic behavior in CBO has to be searched in the composition and structure of the supports. In spite of the higher hydrogen consumption (e.g., higher oxygen mobility) estimated by means of TPR, the gold catalysts on ceria doped with transition metal oxides generally are less active than gold/ceria catalyst. This observation could be explained taking into consideration that the key factor for the high oxidation activity is not the oxygen supplying but the activation of the very stable benzene molecule. The higher catalytic activity in comparison with that of the gold/ceria catalyst was observed only using a mixed ceria– CoO_x support mechanochemically prepared. Very high and stable catalytic activity in CBO was obtained over this sample.

ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА ЦЕРИЕВ ДИОКСИД,
ДОТИРАН С MeO_x (Me = Fe, Mn, Co И Sn) ЗА ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА
БЕНЗЕН: ЕФЕКТ НА СЪСТАВА И СТРУКТУРАТА НА СМЕСЕНИТЕ
НОСИТЕЛИ

Резюме

Златни катализатори на основата на цериев диоксид модифициран с различни метални оксиди (Fe, Mn, Co и Sn), с синтезирани по две техники: CP и механохимично активиране. Изследвана е каталитичната активност в реакцията на пълно окисление на бензен (ПОБ). Резултатите от рентгеновата прахова дифракция (XRD) и високо-разделителната трансмисионна електронна микроскопия (HRTEM) свидетелстват за несъществени разлики в средния размер и разпределението на златните частици. Това означава, че основната причина за различното каталитично поведение в ПОБ трябва да се търси в състава и структурата на носителите. Въпреки по-високата консумация на водород (напр. по-висока подвижност на кислорода), оценена с помощта на температурано програмирана редукция (TPR), златните катализатори на основата на цериев диоксид модифициран с оксиди на преходни метали, като цяло са по-малко активни от катализатора Au/CeO_2 . Това наблюдение може да се обясни, като се вземе предвид, че ключовият фактор за високата окислителна активност не е подаването на кислород, а активирането на много стабилната бензенова молекула. По-висока каталитична активност в сравнение с тази на злато-цериевия катализатор се наблюдава само при използване на златния катализатор

получен от $\text{CeO}_2\text{-CoOx}$ носител, синтезирани по механохимичен път. Този образец проявява много висока и стабилна каталитична активност в ПОБ.

22. L. Ilieva, **P. Petrova**, T. Tabakova, R. Zanella, M.V. Abrashev, J.W. Sobczak, W. Lisowski, D. Andreeva „Relationship between structural properties and activity in complete benzene oxidation over $\text{Au/CeO}_2\text{-CoOx}$ catalysts“ *Catalysis Today* 187, 1 (2012) 30-38

[съответства на В9]

Abstract

$\text{Au/CeO}_2\text{-CoOx}$ catalysts were synthesized using two methods for the mixed support preparation: co-precipitation (CP) or mechanochemical activation (MA). The catalysts were characterized by means of XRD, HRTEM, XPS, Raman spectroscopy and TPR measurements. It was established that the catalyst prepared by MA exhibited much higher activity in the reaction of complete benzene oxidation (CBO) than that prepared using CP. The reason of this different catalytic behavior was search in the differences in the structure and properties of the support depending on the preparation method. In the case of MA mode, the existence of Co-phase with enhanced redox properties influenced both of gold and modified ceria in close vicinity could be responsible for the observed high catalytic activity at relatively low temperatures in the reaction of CBO.

ВРЪЗКА МЕЖДУ СТРУКТУРНИТЕ СВОЙСТВА И АКТИВНОСТ ПРИ ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА БЕНЗЕН ВЪРХУ $\text{Au/CeO}_2\text{-CoOx}$

Резюме

$\text{Au/CeO}_2\text{-CoOx}$ катализатори са синтезирани по два метода: съутаяване (CP) и механохимично активиране (MA). Катализаторите са охарактеризирани с помощта на методите: рентгенова прахова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), високо-разделителна трансмисионна електронна микроскопия, Раманова спектроскопия и температурно програмирана редукция (TPR). Установено е, че катализатора с носител получен чрез MA, проявява много по-висока активност в реакцията на пълно окисление на бензен (ПОБ) в сравнение със CP- катализатора. Причината за това различно каталитично поведение се търси в разликите в структурата и свойствата на носителя в зависимост от метода на получаване. Предложено е, че причината за високата каталитична активност при относително ниски температури в реакцията ПОБ на златния MA катализатор е в наличието на кобалтова фаза с подобрени окислително-редукционни свойства, която е повлияна както от златото, така и от модифицирания цериев диоксид.

23. L. Ilieva, G. Munteanu, **P. Petrova**, T. Tabakova, N. Velinov, I. Mitov „Effect of preparation method on the reduction behaviour of gold catalysts supported on ceria doped with FeOx: assignment and kinetic parameters of the individual reduction processes“ *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 105, 1 (2012) 39-52
[съответства на Г14]

Abstract

Gold catalysts supported on ceria doped with FeOx were studied. The mixed supports were synthesized by two methods: co-precipitation (CP) or mechanochemical activation (MA). Depending on the preparation method, the structure of the mixed supports was different: using CP, only a Fe-modified ceria phase exists, while supplementary to ceria, a second hematite phase presents in the case of MA preparation. The reduction behavior of the gold catalysts and the initial supports was commented on the basis of hydrogen consumption and kinetic parameters of the individual reduction process. Their assignment was proposed using also the data of Mössbauer measurements. It was established that the existing separate Fe-containing phase could participate in a redox process at relatively low temperatures (LTs) and it could be promising for improvement of the catalytic performance of the mechanochemically prepared gold catalyst.

ВЛИЯНИЕ НА МЕТОДА НА СИНТЕЗ ВЪРХУ РЕДУКЦИОННОТО ПОВЕДЕНИЕ НА ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ, НА ОСНОВАТА НА ЦЕРИЕВ ДИОКСИД ДОТИРАН С FeOx: ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ОТДЕЛНИТЕ РЕДУКЦИОННИ ПРОЦЕСИ И КИНЕТИЧНИ ПАРАМЕТРИ

Резюме

Изследвани са златни катализатори, на основата на цериев диоксид дотиран с FeOx. Смесенооксидните носители са синтезирани по два метода: съутаяване (CP) и механохимично активиране (MA). В зависимост от метода на получаване, структурата на смесенооксидните носители е различна: при модификацията с Fe на CP носителите е регистрирано съществуването само на цериевооксидната фаза, докато при MA носителите е установена и втора - хематитна фаза. Редукционното поведение на златните катализатори и изходните носители е коментирано въз основа на консумацията на водород и кинетичните параметри на отделните редукционни процеси. Те са определени на базата на данните от Мьосбауеровите измервания. Установено е, че съществуващата отделна Fe-съдържаща фаза може да участва в окислително-редукционен процес при относително ниски температури (LTs) и може да бъде перспективна за подобряване на каталитичните характеристики на златния катализатор получен по механохимично активиран носител.

24. L. Ilieva, G. Munteanu, **P. Petrova**, T. Tabakova, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Krawczyk, M.V. Abrashev, D. Andreeva “Reduction behavior of nanosized gold catalysts supported on ceria doped with CoOx” *Nanoscience and Nanotechnology* (Eds. E. Balabanova, I. Dragieva) 11 (2011) 59 – 63
[съответства на В10]

Abstract

Gold catalysts supported on ceria doped with CoOx were synthesized using co-precipitation (CP) or mechanochemical methods (MA). The characterization by XRD and Raman spectroscopy showed different support structure caused by the different preparation methods. The kinetic

parameters of selected reduction processes were evaluated from TPR data. Careful analysis of the experimental data based on the hydrogen consumption and "in situ" XPS analysis allow explain the observed catalytic behavior in PROX. It was stated that the PROX selectivity seems to be affected by nanostzed gold particles, which activate the formation of metallic cobalt at relatively low temperatures (especially for the MA catalyst).

РЕДУКЦИОННО ПОВЕДЕНИЕ НА НАНОРАЗМЕРНИ ЗЛАТНИ КАТАЛИЗАТОРИ НА ОСНОВАТА НА МОДИФИЦИРАН С CoO_x ЦЕРИВ ДИОКСИД

Резюме

Изследвани са златни катализатори на основата на модифициран с CoO_x церив диоксид синтезирани чрез съутаяване (CP) или механохимична обработка (MA). Резултатите от рентгеново праховата дифракция (XRD) и Раманова спектроскопия показват различна структура на носителя, породна от приложените различни методи на синтез. Кинетичните параметри на избрани редукионни процеси са оценени според получените данни от температурно програмирана редукция (TPR). Обстойният анализ на експерименталните данни, основан на водородната консмпция и "in situ" XPS резултати, позволява да се обясни наблюдаваното каталитично поведение на образците в реакцията на селективно окисление на CO в излишък на водород (PROX). Установено е, че селективността в PROX реакцията изглежда се влияе от наноразмерните златни частици, които активират образуването на метален кобалт при относително ниски температури (особено за MA катализатора).

25. V. Stonkus, K. Edolfa, L. Leite, J.W. Sobczak, L. Plyasova, **P.Petrova** „Palladium-promoted Co–SiO₂ catalysts for 1,4-butanediol cyclization“ *Applied Catalysis A: General* 1–2, 362 (2009) 147-154

[съответства на Г15]

Abstract

The conversion of 1,4-butanediol to 2,3-dihydrofuran and tetrahydrofuran over Co–SiO₂ and Co, Pd–SiO₂ catalysts with 0.09, 0.46, 0.90 and 1.90 wt.% Pd have been investigated in a liquid phase. The Co loading was 40 wt.%. The catalysts were prepared by mechanochemical techniques and characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and temperature-programmed reduction (TPR) methods. The catalysts with 0.46 and 0.90% Pd were the best for the 1,4-butanediol cyclization. Palladium decreases the reduction temperature of cobalt phase by 165–185 °C down to 240–260 °C optimum concerning the yield of 2,3-dihydrofuran. It was found by XPS method that an optimum in the degree of cobalt reduction for the reaction of 1,4-butanediol cyclization exists in the region 7–12%. The comparison of nominal catalysts composition and XPS data suggests surface enrichment with palladium after reduction.

ПРОМОТИРАНИ С ПАЛАДИЙ Co-SiO_2 КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ЦИКЛИЗИРАНЕ НА 1,4-БУТАНДИОЛ

Резюме

Промотирани с паладий (0,09, 0,46, 0,90 и 1,90 тегл.% Pd) Co-SiO_2 катализатори изследвани в течна фаза са използвани за превръщането на 1,4-бутандиол до 2,3-дихидрофуран и тетрахидрофуран. Съдържанието на Co е 40 тегл.%. Катализаторите са синтезирани механохимично и са охарактеризират с

рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и температурно програмирана редукция (TPR). Установено е, че катализаторите с 0,46 и 0,90% Pd са най-подходящи за циклизирането на 1,4-бутандиол. Паладият намалява температурата на редукция на кобалтовата фаза до 165-185°C от 240-260 °C, която е оптимална по отношение на добива на 2,3-дихидрофуран. С XPS изследване е намерено, че оптималната степен на редукция на кобалта за реакцията на циклизация на 1,4-бутандиол е в областта 7–12%. Съпоставянето на първоначалния състав на катализаторите с данните от XPS предполага обогатяване на повърхността с паладий след редукцията.