

# БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

---

---

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дн Славчо Кирилов Раковски  
Директор на ИК БАН

**ОТНОСНО:** докторска дисертация на тема „Получаване и охарактеризиране на катализатори за реформинг на метан с въглероден диоксид ” на магистър инж. Ивайло Георгиев Танков за получаване на ОНС “доктор” в професионално направление 4.2 „Химически науки”, по научна специалност 01.05.16 – „Химична кинетика и катализ“

Ивайло Георгиев Танков (р. 1982 г) завършва Университета „Проф. д-р Ас. Златаров“ – Бургас през 2007 г. и получава магистърска степен и квалификация инженер химик по специалността: „Органичен синтез“.

След успешно издържан приеман изпит с решение на Научния съвет – Протокол №7 от 14.07.2009 и Заповед на Директора на ИК РД-15-208 от 20.07.2009 е зачислен за редовен докторант в ИК със срок от 01.10.2009 до 01.10.2012, а с Решение на НС на ИК, протокол №12 от 20.09.2012 и заповед на Директора РД-09-46 от 24.09.2012 е отчислен с право на защита. По време на обучението си той набира 674 т. при необходими 250. Откритата предзащитата на дисертацията е проведена на 08.11.2013 пред Колоквиума на ИК БАН. Защитата е насрочена за 14.00 ч на 14.01.2014 г в ИК БАН.

Дисертационният труд е написан на 120 страници през 1.5 интервала и съдържа 36 фигури и 11 таблици. Цитирани са 326 литературни източника. Научни ръководители на докторанта са проф. дн Соня Дамянова от ИК БАН и доц. д-р Катя Ариширова от ИК БАН сега сътрудник на Аквахим АД - София. Резултатите по дисертацията са обобщени в 5 публикации в специализирани списания в т.ч 4 в списания с ИФ, 4 устни доклада и 5 постерни съобщения на научни мероприятия. Във всички публикации инж. Танков е първи автор. След като разгледах и оцених всички представени материали убедено смятам, че работата е изпълнена от дисертанта и личният му принос е неоспорим.

Дисертацията съдържа: Увод – 2 стр., Литературен обзор – 33 стр., Експериментална част – 6 стр., Резултати и обсъждане – 53 стр., Изводи – 2 стр., Литература - 12 стр. с 326 източника.

Авторефератът е написан на 32 стр. следва хронологията и отразява вярно и пълно съдържанието на дисертацията.

### АКТУАЛНОСТ

Водородът е енергийния източник на бъдещето – най-екологичния и ефективен енергиен ресурс. Разработването и развитието на технологии за получаване на водород от въглеводородни източници е сред най-актуалните иновативни разработки. Очаква се нуждата от водород значително да нарастват, поради приложението му в нови технологии, транспорта горивни елементи и др. Водородът служи като суровина за производството на азотни торове, в

процесите на хидротретиране на нефтени фракции, за хидриране в химическата и нефтохимическата промишленост, за хидриране на мазнини в хранително-вкусовата промишленост и много други.

Водородът се получава промишлено чрез използване на различни процеси, такива като паров, сух и автотермичен реформинг, газификация на въглища, електролиза и др.

Специален интерес предизвиква процесът за получаване на водород чрез реформинг на метан с въглероден диоксид (сух реформинг). При него се получава смес от  $H_2$  и  $CO$  в отношение 1:1, които са важна суровина за производство на: метанол, диметилов етер, течни въглеводороди и др.

Като суровина за реформинга се използва природен газ и такъв с високо съдържание на въглероден диоксид, метан от биогаз (60-70%) със съдържание на въглероден диоксид (30-40%).

Използването на  $CH_4$  и  $CO_2$  като суровини за получаване на водород, води до редуциране на емисиите им в атмосферата, което ограничава тяхното участие в глобалното затопляне на Земята.

### **ЦЕЛИ**

За получаването на водород чрез реформинг на метан с въглероден диоксид ще се разработват нови катализатори на основата на  $Pt$  нанесена върху  $Al_2O_3$ , модифицирани с празеодимов оксид -  $PrO_2$ . Ще се усвоят и приложат широк набор от физикохимични и кинетични методи за изследване.

Реализирането на проекта ще премине през решаването на задачи като:

1. Синтезиране на  $xPrO_2-Al_2O_3$  – носители и катализатори на тяхна основа.
2. Изследване структурата и повърхностните свойства на носителите и катализаторите.
3. Изследване влиянието на съдържанието на  $PrO_2$  и предварителната обработка на катализаторите върху морфологията, електронните свойства и взаимодействието между компонентите в тях.
4. Определяне на оптималните условия за протичане на каталитичната реакция.
5. Установяване на връзка между състав, структура и каталитични свойства на  $Pt/xPrO_2-Al_2O_3$  катализатори.

### **ОБСЪЖДАНЕ НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ**

#### **ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР**

Литературният обзор показва, че в дневния ред на редица изследователи са включени системни изследвания върху създаването и приложението на нови каталитични системи за реформинг на метан за получаване на водород и синтез газ за нуждите на химическата и нефтопреработващата промишлености.

Катализатори за процесите на реформинг на метан са преходни метали, нанесени върху метални оксиди, смесени метални оксиди, зеолити, мезопорести молекулни сита и др. Промислените катализаторите за реформинг на метан са главно, на базата на нанесен никел върху  $Al_2O_3$ . Тези катализатори са относително ефективни и евтини, но при температурите на протичане на реакцията (1000-1400K) сравнително бързо се дезактивират.

Катализаторите на основата на благородни метали ( $Rh$ ,  $Ru$ ,  $Pt$  и  $Pd$ ), въпреки по-високата си цена, придобива все по-голямо значение, тъй като са значително по-активни и устойчиви към дезактивация. С използване на методи за модифициране и промотиране се цели да се намали количеството на активната фаза от благороден метал в катализатора като се запази или увеличи неговата активността и ефективност. Като нови носители се търсят метални оксиди, смесени метални оксиди, зеолити и мезопорести материали, които имат висока специфична повърхност, термична и механична стабилност. Като промотиращи

добавки се изследват K, Na, оксиди на Mg, Ca, Sr, Ba. Специален интерес се отделя на модифицирането на носителите с лантаниди като La, Ce, Pr, които притежават способността да освобождават решетъчен кислород в условия на високи температури и по този начин да удължават живота на катализаторите. Използват се процедури за модифициране на носителите, които подобряват структурните и повърхностните им свойства. Подбират се оптимални условия за протичане на реакциите, които да намаляват инвестиционните разходи и да улесни внедряването на катализаторите в практиката за производство на водород.

От направения обстоен литературен обзор (326 източника) се оказва, че изследванията за получаването на катализатори за реформинг на метан на основата на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифициран с празеодимов оксид са оскъдни, което прави настоящето изследване важно за придобиване на нови знания в тази област.

### **ЕСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ**

Няма де се спирам обстойно на тази част на дисертацията, но от представеното в нея се вижда подробния план на изследването и методите, с които то се осъществява. Описани са всички синтетични подходи и техники за изследване на твърди материали и каталитична активност, такива като получаване на носители и катализатори; получаване на обемен празеодимов оксид (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), получаване на смесени празеодим-съдържащи носители (xPrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), получаване на Pt/xPrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатори, физикохимично охарактеризиране на носители и катализатори, изследване на състава и структурата на носителите и катализаторите, определяне на химичния състав на повърхността и обема на твърдата фаза; определяне на текстурни свойства на материалите; приложен е рентгенофазов анализ, дифузно-отражателна спектроскопия във видимата и ултравиолетова области; термогравиметричен анализ; описани са методите за изследване на повърхностните свойства с рентгенова фотоелектронна спектроскопия; дифузно-отражателна инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване; температурно-програмирана редукция с водород; температурно-програмирана десорбция на въглероден диоксид; трансмисионна електронна микроскопия; каталитични тест-реакции. Прилагането на представените методи за синтез и анализ, гарантират висока надеждност и повтаряемост на получените резултати и увереност в направените от автора изводи и заключения.

### **РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ**

Както беше казано докторантурата се базира на 5 публикации, 4 устни доклада и 5 постера. Съдържанието на материалите от тази публична дейност на магистър инж. Ивайло Георгиев Танков на 100% е залегнала в докторската му дисертация и автореферата към нея.

Реално са синтезирани 6 катализатора върху 6 носителя - Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/1PrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/6PrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/12PrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/20PrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Тези катализатори са изследвани в реакцията на реформинг на метан с въглероден оксид. Усилията на докторанта са насочени към всички аспекти на този процес оптимизиране на носителя, оптимизиране на катализатора и оптимизиране на условията на процеса на реформинг с използване на новите катализатори.

Последователността на действията му могат да се представят и така:

1. Синтезиране на xPrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – носители и катализатори на тяхна основа.
2. Изследване свойствата на носителите и катализаторите.
3. Оптимизиране протичането на каталитичната реакция.

Pt-катализатори, нанесени върху смесени оксиди на PrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> са синтезирани с използване на метода на импрегниране. Получените образци са охарактеризирани с РФС, УВ-ВИД ДОС, адсорбция на СО в проточна кювета, ТПР и ТЕМ.

Синтезираните носители и катализатори са материали с мезопореста структура, чиято специфична повърхност намалява с нарастване съдържанието на празеодимов оксид и температурата на наляване.

Анализът с РФС на пробите показва, че размерът на Pt-частици намалява с увеличаване на съдържанието на PrO<sub>2</sub>. С ТПП се наблюдава понижаване на температурите на редукция на Pt и PrO<sub>2</sub>. Данните от РФС и адсорбцията на СО в поток, свидетелстват за процес на пренос на заряд от Pt към Pr-оксидните частици, създаващ Pt-частиците с различна плътност на електрони. Катализаторите със съдържание на PrO<sub>2</sub>  $\geq$  6% тег. са по стабилни, поради улеснената газификация на депозирания върху активните метални стени на катализатора въглерод. Освен това празеодим оксидните частици способстват за увеличаване мобилността на кислород на повърхността на носителя, поради близкия контакт между Pt и Pr.

Самите PrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидни носителите са охарактеризирани с повърхностна адсорбция-десорбция на N<sub>2</sub> (БЕТ), термогравиметричен анализ (ТГА), рентгенова дифракция (РД), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС), УВ-ВИД-дифузно отражение спектроскопия (ДОС), температурно програмирана редукция (ТПР) и температура програмирани десорбция на СО<sub>2</sub> (ТПД-СО<sub>2</sub>). ТГА и рентгеновата дифракция показват наличие на малки празеодим оксид частици върху алуминиево оксидната повърхност. С помощта на РФС и РД - спектроскопиите се откриват електрон дефицитни взаимодействие между нанесения празеодимов оксид и алуминиев оксид. Наблюдава се по-ниска температура на редукция на Pr-оксиди спрямо обемния Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. Проучвания с ТПД-СО<sub>2</sub> свидетелстват, че отлагането на Pr-оксид върху алуминиевия оксид води до повишаване на алкалността на смесените оксиди. Наблюдава се образуване на Pr-O-Al връзка в xPrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, добре диспергирани частици празеодимов оксид на повърхността на алуминиевия оксид, по-висока от редуцируемост на нанесените частиците на празеодим оксидите в сравнение с ненанесените и повишаване на алкалността на повърхността на празеодим модифицирания алуминиев оксид с увеличаване на PrO<sub>2</sub> съдържанието му. Установеното от докторанта взаимодействие между празеодимов оксид и алуминиев оксид е причина за променя на повърхността и структурните свойства на смесените оксиди и ги правят интересни за използването като носители за катализатори. Температура на калциниране 1023K води до агломерация на Pt, която намалява с увеличаване на съдържанието на PrO<sub>2</sub> от 1 до 20%тег., поради силното взаимодействие между Pr и Pt. Синтезираните носители и катализатори са материали с мезопореста структура, чиято специфична повърхност намалява с нарастване съдържанието на празеодимов оксид и температурата на наляване.

С адсорбцията на СО в проточна кювета се установява, че при температура на редукция 973K се образува метална Pt, частично окислена (Pt<sup>δ+</sup>) и още по електронно дефицитни Pt-частици. Добавянето Pr към Pt/Al улеснява редукцията на Pt.

ТПД на СО<sub>2</sub> свидетелства за повишена алкалност на промотираните с Pr носители. Каталитични резултати сочат, че Pr подобрява и ефективността на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Още веднаж трябва да се отбележи, че високата активност и стабилност на катализаторите Pt/Pr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> със съдържание на PrO<sub>2</sub>  $\geq$  6 тегловни % съответства на ускоряване на газификацията на отложения по време на реакцията въглерод.

Присъствието на PrO<sub>2</sub> частици в Pt/Pr-Al-катализатори влияе върху морфологията на благородния метал – образуват се Pt-частици с по-малък среден размер. Повишаването на дисперсия на Pt-частици е резултат от взаимодействието на Pt-частици с Pr-модифицирания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носител. PrO<sub>2</sub> улеснява редукцията на Pt-оксидните частици, поради отслабване на взаимодействието на Pt с подложката и засилване на взаимодействието и с Pr. От друга страна редуцируемостта на частиците от Pr-оксид се подобрява в резултат на spill-over ефект на Pt. Повишената алкалност на Pr, промотираната подложка, положително влияе на стабилността на Pt/PrO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторите.

РД показва, че размерът на частиците на платина намалява с увеличаването на съдържанието на PrO<sub>2</sub> за проби калцинирани при температура 1023K. Интензитетът и позицията на инфрачервената линии на СО зависят от съдържанието на празеодимов оксид и

температурата на редукция. Може да се твърди, че има две окислителни състояния на Pt - Pt<sup>0</sup> и Pt<sup>δ+</sup>. По-добра термична стабилност се наблюдава в образците, съдържащи PrO<sub>2</sub>.

По спектралните характеристики на Pt, нанесена върху Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> и смесени PrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксиди с различно съдържание на PrO<sub>2</sub> се съди за състоянието на Pt на повърхността. Pt-частици са добре диспергирани по повърхността на всички проби калцирани при 823 K. Над тази температура и до 1023 K започва агломерация на металните частици.

Различното електронно състояние на платината е определено с РФС и адсорбция на CO в проточна кювета като са открити две окислителни състояния на Pt-частици след редукция при 773 и 973 K – платинова стени с висока електронната плътност (Pt<sup>0</sup>) и стени с положителен заряд (Pt<sup>δ+</sup>) като последното се обяснява с взаимодействието между Pt и Pr.

Дискутирани са предимствата и недостатъците на каталитичните процеси на реформинг на метан, включващи реформинг с въглероден диоксид, парциално окисление, автотермичен реформинг и реформинг с водна пара. Описани са редица моно- и биметални катализатори нанесени върху различни носители. Показана е връзката между каталитичните свойства и състава, структурата и повърхностните свойства на катализаторите.

### **ПРИНОСИ**

Докторантът е изпълнил всички цели и задачи поставени му от неговите ръководители и е придобил голям обем нови теоретични и практически знания, усвоил е редица най-съвременни методи за синтез и изследване качествата на каталитични материали, кинетиката и механизма на каталитични реакции, научни методи за анализ и оценка на проведените експерименти, писане и оформяне на научни работи, докладване на получените резултати пред научни форуми и отстояване на взетите решения, извършването на логически заключения, т.е. израснал е като учен. Показателно е, че той има набрани 624 т. при изискуеми 250. По време на извършване на дейностите по докторската работа той се прояви като много трудолюбив и високо професионален експериментатор с отлични човешки качества.

За първи път са синтезирани смесени xPrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксиди с различно съдържание на празеодимов оксид (1-20 тег.%), които са подходящи носители за Pt катализатори за реформинг на метан с въглероден диоксид (биогаз) до водород и синтез газ. С помощта на широк набор от физикохимични методи за анализ е определен ефекта на съдържанието на празеодимов оксид и температурата на наляване и редукция върху морфологията, взаимодействието и електронните свойства на компонентите в Pt/xPrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатори. Проведено е системно изследване на каталитичното поведение на Pt/xPrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатори чрез вариране условията за провеждане на процеса на реформинг на метан с въглероден диоксид – съдържание на празеодимов оксид, реакционна температура, отношение между реагиращите вещества.

### **ПРЕПОРЪКИ И ЗАБЕЛЕЖКИ**

1. На фиг7 легендата е написана на английски, а би трябвало да следва общата линия на дисертацията, да е написана на български език.

2. Използването на аналогия от литературни данни за взаимодействието на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с CeO<sub>2</sub> при обясняване на измененията на свойствата на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при смесването му с PrO<sub>2</sub> е необходимо, но не е достатъчно условие за определяне на реалното състояние в случая с празеодимовия оксид.

3. Пожелавам на автора в бъдещата му работа да обърне специално внимание на поставянето на експерименти за получаване на независими доказателства по някои от направените изводи за да бъдат приети на 100%.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Настоящият дисертационен труд, изпълнява изисквания на Закона за развитие на академичния състав и Правилника за неговото приложение в значително по-голяма степен от изискванията, както по своята съдържателна страна, направените приноси, обема и качеството на представения материал. С удоволствие отбелязвам, че докторант Ивайло Георгиев Танков напълно заслужава да получи образователна и научна степен “доктор” по професионално направление 4.2 „Химически науки”, по научна специалност 01.05.16 – „Химична кинетика и катализ“ . Моята оценка за дисертацията е положителна и е “да“.

17.12.2013, София

ПОДПИС:

/Проф. дн С. Раковски/