

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема „ Получаване и охарактеризиране на катализатори за реформинг на метан с въглероден диоксид,“представен от инж. Ивайло Георгиев Танков за придобиване на образователната и научна степен „ Доктор” по научна специалност „ 01.05.16. Химична кинетика и катализ”, професионално направление 4.2. Химически науки.

Рецензент: Доц.д-р инж. Кирил Станулов – ХТМУ, София

Биографични данни за кандидата

Докторантът Ивайло Танков е роден на 0.7.05.1983 г. в Бургас. Висшето си образование завършва през 2007 г. в Университет „Проф.д-р Асен Златаров” – Бургас с магистърска степен по Химия и технология на нефта и газа. В периода юни 2007 – април 2009 г. работи като оператор - химически процеси към фирма за производство на соли с фармакопейна чистота. От октомври 2009 г. е зачислен за докторант в лаборатория „ Каталитични процеси в енергетиката и за опазване на околната среда” към Института по катализ при БАН. Научни ръководители на докторанта са проф.дн Соня Дамянова и доц.д-р Катя Арищирова.

Структура, цел и актуалност на дисертационния труд

Дисертационният труд е с обем от 117 страници, в т.ч.11 таблици и 36 фигури. Написан е в три основни глави и съдържа изводи, приноси и списък на 326 литературни източника.

Целта на дисертацията е получаване на нови видове катализаторни системи за получаване на водород чрез реформинг на метан с въглероден диоксид (сух реформинг). Изследването на този процес представлява значителен интерес поради интензивното развитие на водородните технологии, нарастващото потребление на водород и възможността за намаляване на парниковите емисии. Водородът е основен реагент в редица химически производства като амонячното производство, където потреблението е 30-50%, в нефтопреработващата промишленост е 30 -45% (около 25 мил.т./г), в синтеза на метанол 6-8% и около 7-15% в други области на промишлеността. Все повече нарастват потребностите от водород и за водородната енергетика, което в близко бъдеще ще доведе до диспропорции в потреблението и възможностите за производство на водород. В тази връзка изследванията върху разширяване на суровинната база за получаване на водород , в т.ч. и от биогаз, и създаването на нови катализатори за водородно производство, представляват значим научен интерес, чиято актуалност не буди съмнение.

Литературен обзор и теоретична обосновка на изследванията

Литературната справка на кандидата обхваща анализ на актуални теоретични и експериментални изследвания за получаване на водород чрез процеси на метанов

реформинг, реферирани в 326 научни списания, монографии и други издания, повечето от които препоследните десет години.

В литературния анализ на сухия реформинг е направено задълбочено проучване на определящите фактори, влияещи върху химическото равновесие на реакцията между метана и CO_2 (температура, налягане и молно отношение между реагентите). В резултат са представени обобщени данни на редица автори за необходимост от работни температури на процеса над 427°C (700 K), ниско налягане (под 2,0 MPa) и излишък от CO_2 (при молно отношение $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ равно на единица). Посочено е, че механизмът на образуване на крайните продукти при сухия реформинг е обект на много изследвания с противоречиви твърдения и преобладаващо мнение, че дисоциативната адсорбция на метана върху катализатора е определящ фактор за получаването на H_2 и CO . Едновременно с това докторантът съобщава и за други изследвания, в които активацията на метана се усилва в присъствие на адсорбиран от никелови катализатори кислород, от присъствието на повърхностни хидроксилни групи или комбинация от двата механизма.

В обзора е направен обстоен анализ на използваните при реформинг на метан каталитични системи на базата на преходни метали. За целта Танков е цитирал над 100 такива системи с нанесени никелови катализатори, катализатори на основа благородни метали, нанесени кобалтови катализатори, метални карбиди и перовскити (табл.3). В изследването си той проучва възможностите за постигане на висока активност, селективност и устойчивост на катализаторите чрез използване на различни подходи в синтезиранто им, в т.ч. добавяне на промотори към металите, регулиране на киселинно-основните свойства на носителите и взаимодействието им с металите. Влиянието на тези фактори върху активността на системата е показана при широко използваните в паровия реформинг на метана никелови катализатори нанесени върху метални оксиди като γ - Al_2O_3 , SiO_2 , оксидите на лантана, церия и циркона (La_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2), смесени оксиди ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), зеолити, мезопорести молекулни сита от типа ZSM-5, MCM-14 и др. Отбелязва се също така, че активността на катализатора, респ. фината дисперсност на активните частици, освен от химическата природа на носителя, зависи и от метода на получаване (импрегниране или съутаяване), от вида на утайващия агент и от температурата на налягане на носителя. В тази връзка докторантът е анализирал и обобщил научни резултати на редица автори, изследвали влиянието на различни промотори върху каталитичната активност на никеловите катализатори чрез модификация на носителите с K, Li, Cu, Co, Mo и др. метали. Положителен ефект е констатиран и при модификация на катализатори за сух реформинг на метан с оксиди (MgO , CaO , BaO , SrO), като се подчертава високата активност и стабилност на системата $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$. При изследване на промотиращото действие на някои благородни метали като Rh, Ru, Pd, Pt и др. докторантът констатира повишена активност и нарастваща конверсия на метана с никелови катализатори при реформинг-процесите. Посочено е, че оксидите на преходните метали от групата на лантанидите (CeO_2 и ZrO_2) самостоятелно и в смеси подобряват стабилността на катализаторите поради способност да отделят кислород и да ускоряват изгарянето на отложения кокс (CeO_2) и създаването на повече активни центрове върху

катализаторната повърхност ($\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2$). В този процес е изтъкната особената роля на благородните метали, нанесени върху оксиди на преходните метали. Високата активност на този тип каталитични системи, Танков обосновава с по-ниската им склонност към закоксуване поради относително лесната редукция на носителите. По този начин каталитичната повърхност се обогатява на кислород, който спомага за регенерацията на катализатора чрез газификация на отложения кокс. Типични преносители на кислород са CeO_2 , La_2O_3 , а вероятно и други оксиди от групата на лантанидите, които частично екранират каталитичните центрове на благородните метали с кислородсъдържащи частици, промотиращи газификацията на кокса.

В справката са обобщени изследвания върху нанесени кобалтови катализатори, метални карбиди и перовскити. Посочено е, че активността и стабилността на Co – съдържащите катализатори силно зависи от вида на носителя (относително висока при Co/MgO поради формирането на твърд разтвор CoO-MgO , който затруднява агломерацията на активните частици), от съдържанието на Co и температурата на наляване (при $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), от условията на редукция (при $\text{Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Co/TiO_2) и др.

При металните карбиди на база Mo и W активността може да бъде подобрена чрез използване на носители с висока специфична повърхност (Al_2O_3 , ZrO_2), както и чрез модификацията им с CeO_2 или промотиране на карбидите с малки количества Co или Ni . Като алтернативен начин за подобряване стабилността на катализатори за сух реформинг на метан, дисертантът посочва изследвания за пригодност на системи на базата на редкоземлени или алкалоземни метали и преходни елементи (перовскити). Перспективни катализатори от този тип са на базата на LaNiO_3 и негови модификации с участие на Mg , Li , Na и др.

В заключителната част на обзора, Танков обобщава изследвания върху дезактивацията на катализаторите за метанов реформинг с CO_2 . Като основна причина за това, той посочва формирането и отлагането на кокс върху катализаторите като резултат от протичането на странични реакции, в т.ч. разлагане на метан и CO върху металната повърхност, миграция на въглеродни фрагменти в обема на активната частица, диспропорциониране на CO до въглеродни фрагменти и др. проблемни за стабилността на катализаторите явления. Възможности за балансиране на стабилността са показани в каталитични системи с повишена адсорбируемост на CO_2 , висока базичност на носителите и подходяща структура на катализаторите.

Литературният обзор по темата е задълбочен и аналитичен. В изложението си Ивайло Танков е използвал значителна по обем литература, показал е висока научна осведоменост и знания в областта на химията, свойствата и изследването на катализаторите за реформинг на метан. Компетентно и критично е обобщил големи масиви от изследвания в тази област, които са му позволили да формулира конкретните задачи на дисертационния си труд по получаването на платинови катализатори, нанесени върху алуминиев оксид, модифициран с празеодимов оксид.

Експериментални изследвания и приноси

Експерименталната част на дисертацията включва изследвания по установяване влиянието на PrO_2 върху каталитичните характеристики на празеодим-съдържащи носители и платинови катализатори на тяхна основа. За целта, чрез импрегниране на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ докторантът е синтезирал смесени носители, съдържащи 1, 6, 12 и 20% празеодимов оксид ($x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) и чрез импрегнирането им с хексахлорплатинена киселина е получил съответни катализатори със съдържание на платина 1% ($\text{Pt}/x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). За охарактеризиране на състава, структурата и свойствата на образците е използван комплекс от инструментални методи, в т.ч., рентгенофазов анализ, термогравиметрия, дифузно-отражателна спектроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия и др. Активността на катализаторите е изследвана на окомплектована за метанов реформинг апаратура (фиг.7).

В работата си, инж.Танков е изследвал образците за установяване влиянието на празеодимовия оксид и температурата на наляване върху състава и структурата им. Чрез адсорбционно-десорбционните изотерми на азот е изследвал текстурните свойства на носителите и катализаторите, определил е специфичната им повърхност, обема и диаметъра на порите и според международната номенклатура по IUPAC ги е класифицирал като материали с мезопореста структура. Установил е, че с увеличаване температурата на наляване и съдържанието на празеодимов оксид специфичната повърхност на образците намалява поради вероятното блокиране на порите на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с образувани върху повърхността му частици от нестехиометричен PrO_x (фиг.8,табл.7). Данните се потвърждават от термогравиметричния анализ на носителите и дифузно-отражателните им спектри (фиг.9, фиг.13) и корелират с резултатите и на други автори при изследване на системата $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Чрез рентгено-структурен анализ на смесените носители ($x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), авторът установява образуване на фино дисперсна фаза от частици на PrO_x с размери под 5 nm, които не се регистрират на дифрактограмите независимо от температурата на наляване при 823K или 1023K (фиг.10). В дифрактограмите на катализаторните образци $\text{Pt}/x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 823 K са видни пикове, характеризиращи частици метална платина (Pt°), вероятно поради термична нестабилност и разлагане на платинените оксиди (PtO и PtO_2). При по-висока температура или в редукционна среда, тези оксиди агломерират (особено при катализаторите с ниско съдържание на празеодимов оксид) поради разлагане на формирани на повърхността им хидроксихлорплатинени комплекси или други подобни съединения (фиг.11, фиг.12). Чрез структурните изследвания на носителите и катализаторите, докторантът е установил фазовото състояние на компонентите в тях, като е доказал наличие на частици празеодимов оксид по-малки от 5nm върху повърхността на Al_2O_3 и, че този оксид стабилизира дисперсността на платинените частици.

Чрез фотоелектронни спектри е изследвано електронното състояние на елементите в повърхностните слоеве на носителите (в нива Pr 3d, O 1s, Al 2p) и катализаторите (нива Pt 4d, Pt 3d, O 1s). В резултат е установена съществена разлика в позициите на пиковете и по – високи стойности на свързващата енергия на Pr 3d_{5/2} електроните в накалените образци смесени носители ($x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) в сравнение с тази на електроните в обемния Pr_6O_{11} (фиг.15 и 16, табл.8). Посочено е, че разликата в свързващите енергии на електроните се дължи на намаления размер на частиците PrO_x поради вероятното им взаимодействие с носителя Al_2O_3 , което се съгласува с данните от рентгенофазовия анализ и дифузно-отражателната спектроскопия. Наличието на такова взаимодействие и формирането на връзка Pr-O-Al се потвърждава и от спектъра на O 1s

електроните на образеца, съдържащ 20% PrO_2 , в който е регистрирана по-висока стойност на свързващата енергия (530.1 eV) от тази на O 1s пика на обемния Pr_6O_{11} (528,4 eV).

От анализа на фотоелектронните спектри на накалени, редуцирани и отработени катализатори $\text{Pt}/x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ докторантът представя достатъчно убедителни данни за електронните свойства и морфологията на активните метални центрове (PtO_x) в изследваните каталитични системи (фиг.20А,В,С; табл.9). При накалените образци са установени съществени различия в електронното състояние на платината, нанесена върху Pr_6O_{11} , в сравнение с окислителното ѝ състояние в образеца $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, където тя е основно под формата на Pt^0 . Наблюдаваните различия се изразяват в намаляване на свързващата енергия и количеството на платината Pt^0 , докато количеството на платинени частици с ниска електронна плътност нараства поради взаимодействие между Pt и Pr и формиране на връзка Pt-O-Pr. Показано е също така, че редукцията на катализаторите не води до промени в свързващата енергия на платиновите компоненти с ниска и висока електронна плътност, но се увеличава количеството на компонента Pt^0 в съотношението между тях. При отработените катализатори интензитетът на пиковете и стойностите на свързващата енергия на компонентите не се променят, но е констатирано намаление на интензитета на пиковете ($\text{Pt } 4d_{5/2}$) в спектъра на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, вероятно поради округняване на PtO_x частици (фиг.20С). Възможност за протичане на частична агломерация на частици PrO_x е показана и при анализа на фотоелектронните спектри на електроните от $\text{Pt } 3d_{5/2}$ подниво на всички образци катализатори, редуцирани при 773 K (фиг.21С, табл.9).

От анализа на спектрите на O 1s електроните за накалени, редуцирани и отработени катализатори (фиг.22А, В, С) е установено, че импрегнирането на Pr_6O_{11} с хексахлорплатинена киселина е причина за формиране на PtO_x с ниска електронна плътност и празеодимови частици с ниско координационно число. Тази важна констатация предполага усилване мобилността на решетъчния кислород от празеодимовия оксид към активните центрове поради взаимодействието между Pt и Pr и отслабване на връзката Pr-O. Механизъмът на тези процеси при формиране на различни комплекси върху повърхността на накалени при 823 K и редуцирани при 773 и 973K $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ и $\text{Pt}/x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ образци, докторантът е изследвал с помощта на дифузно-отражателен ИЧ-анализ на адсорбиран СО в спектралната област $3300\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ (фиг.25 и 26). От спектрите на адсорбиран СО върху $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервала $2150\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$ е показано, че Pt компонент в този катализатор е под формата на частици с висока електронна плътност, докато в $\text{Pt}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ катализатор той присъства главно като частици с по-високо координационно число. С нарастване съдържанието на празеодимов оксид в $\text{Pt}/x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ образци е констатирано формиране на връзката Pt-O-Pr (при 1% PrO_2) и намаляване размера на Pt частици при количество на оксида 6, 12 и 20%. Установено е също така, че по-ниският интензитет на СО ивиците в спектъра на катализатора с 20% празеодимов оксид вероятно се дължи на съчетаното влияние на намалената сила на връзката Pt-CO и образуването на частици редуциран празеодимов оксид PrO_x , които екранират платиновите центрове и понижават сорбционния им капацитет. В областта $1750\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ на ИЧ-спектрите, докторантът констатира наличие на характерни за карбонатни и бикарбонатни структури ивици, чиито интензитет и форма зависят от съдържанието на празеодимов оксид и температурата на редукция (фиг.30). Чрез температурно програмирана десорбция на СО е установено, че бикарбонатните структури десорбират напълно до 523 K и са термично по-нестабилни от карбонатните комплекси, като най-висока е термичната стабилност на образеца $\text{Pt}/20\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Разликата в термичното поведение на карбонатните комплекси Танков

научно обосновава с генериране на центрове с основен характер върху повърхността на образците, съдържащи PrO_2 и намаляване на общата им киселинност (фиг.31).

При изследването на окислително-редукционните свойства на трикомпонентните катализатори $\text{Pt}/x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ докторантът е установил синергичен ефект в понижаване температурата на редукция между частиците PtO_x и PrO_x . Основание за тази констатация са анализите на ТПП профилите на каталитичните системи, подложени на последователни етапи на реокисление при температури 773 К и 1073 К с последваща редукция от 298 до 1000 К (Фиг.33).

В лабораторна апаратура за реформинг на метан с CO_2 е изследвана активността и стабилността на синтезираните катализатори $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ и $\text{Pt}/x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и е установено влиянието на определящите фактори върху процеса, в т.ч. съдържание на празеодимов оксид, температура и отношение $\text{CH}_4:\text{CO}_2$. Наблюдавани параметри на реакцията са степента на конверсия на изходните реагенти, добива на H_2 и CO и отношението $\text{H}_2:\text{CO}$. При дефинирани условия на реакцията (823 К, $\text{CH}_4:\text{CO}_2= 1$ и реакционно време 120 мин.), авторът системно и подробно е изследвал каталитичната активност на образците и е установил, че участието на празеодимов оксид (1, 6, 12 и 20%) в тройните катализатори $\text{Pt}/x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ води до повишаване на конверсията и добивите на целевите продукти, като най-високо е увеличението при образеца с 6% оксид (табл.10). В голяма степен тези данни корелират със специфичната повърхност на катализаторите (табл.7), но са в известно противоречие с установената висока дисперсност на платинените частици при образците с 12 и 20% празеодимов оксид, което вероятно се дължи на намесата и на други описани от автора фактори, като силата на взаимодействие метал-носител, понижена сорбционна способност на активни Pt центрове поради стеричното им запречване от частици празеодимов оксид и др. Чрез изследване влиянието на температурата в интервала 723 – 923 К е показано, че увеличаването ѝ очаквано води до нарастване на конверсията на реагентите и увеличаване на добивите на H_2 и CO (фиг.34). Доказано е също така, че с увеличаване на съотношението $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ от 1:1 до 2:1 конверсията на метана при всички катализатори намалява с около 10-15%, и стойностите на отношението $\text{H}_2:\text{CO}$ са по-ниски от тези при отношение на реагентите 1:1(табл.11).

При изследванията си, докторантът е установил, че образецът $\text{Pt}/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ и катализаторите съдържащи 6 и над 6% празеодимов оксид се характеризират с относително по-висока стабилност във времето от останалите каталитични системи (фиг.35). Тази важна за катализаторите характеристика зависи от скоростите на отлагане на кокс върху активните им центрове и неговата газификация. Предложен е научно обоснован механизъм на тези процеси, в основата на който източник на въглеродни съединения при ниски температури е диспропорционирането на CO , а при високи – разлагането на метана. Едновременно с отлагането на тези съединения протича и тяхната газификация поради това, че празеодимовия компонент в близост до Pt центрове е частично редуциран и улеснява дисоциацията на CO_2 с образуване на активен кислород, който спомага за регенерацията на катализатора.

Чрез трансмисионна електронна микроскопия на отработени катализатори е установено хетерогенно разпределение на платиновите частички в образеца $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (размер на частиците в интервали 4 -16 nm и 40 – 90 nm), хомогенно разпределение при $\text{Pt}/20\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора(3 -7 nm) и отсъствие на въглеродни отложения (кокс) и при двата образеца (фиг.36).

Експерименталните изследвания на докторанта имат системен характер, получени са съществени резултати с научни и научно-приложни приноси по –съществените от които са следните: За пръв път е използван празеодимов оксид в синтезирането на смесени носители

$x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ за Pt катализатори за реформинг на метан с CO_2 ; получени са нови данни, които допълват и обогатяват знанията в изследването на катализаторите. Изследванията на докторанта върху свойствата и каталитичното поведение на катализаторите $\text{Pt}/x\text{PrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ имат важно значение за усъвършенстване на интензивно развиващите се каталитични процеси за получаване водород, в т.ч. и от биогаз.

По дисертацията имам следния въпрос: Как се обяснява липсата на отложен кокс върху отработения катализатор $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при полжение, че той бързо се дезактивира (фиг.35 и 36)?

При написването на изложението са допуснати някои редакционни пропуски, а именно: на стр.55 вместо „...количества празеодимов оксид.“, трябва да е „...количества платина.“; на стр.95, т.4.2 има несъответствие между температурите в текста и тези на фиг.34.

Отбелязаните пропуски не променят отличните ми впечатления от дисертацията. При разработването ѝ Ивайло Танков е показал висока химическа подготовка и знания, които успешно е приложил в синтеза и изследването на нови катализатори за сух реформинг на метан, запознат е с възможностите на инструменталния анализ и прилагането му в каталитичната аналитична практика. Основание за положителната ми оценка на кандидата са и отличните му резултати от изпълнението на образователната и научна програма по докторантурата (общо 674 точки при изискуем минимум 170).

Автореферат и публикации

Авторефератът по дисертацията е написан много добре и коректно отразява основните резултати от изследванията на докторанта. Експерименталните данни са представени аналитично, обобщени ни са в общи изводи, които съответстват на направените в дисертационния труд констатации по състава, структурата и свойствата на изследваните катализатори.

Научната продукция на кандидата е забележителна. По дисертацията са публикувани общо 5 работи, от които три са в специализирани списания с висок импакт фактор (*Applied Catalysis A* и *Applied Surface Science*), една е публикувана в Сборник доклади на 16-ти конгрес по катализа в Бразилия и една в българското химическо списание *Химия и индустрия*. Изнесени са 4 доклада на национални конференции с международно участие, представени са 5 постера на специализирани форуми по катализ в България, Бразилия, Шотландия и Германия. Впечатляващо е, че научните постижения на кандидата са в периода 2010-2013г., когато тече срокът на докторантурата, което е рядкост в докторантската практика. Приемам тези резултати като индикация и оценка за високото качество на изследванията, интересът към тях и значимостта им за катализата на метановия реформинг.

Заключение: Дисертационният труд на инж.Танков представлява задълбочено изследване върху разработването на нови видове катализатори за получаване на водород чрез реформинг на метан с въглероден диоксид. В дисертацията си, докторантът е показал висока теоретична компетентност, експериментални умения и самостоятелност, които го представят като изграден млад учен в областта на каталитичната химия. Тези констатации, както и постигнатите съществени резултати по темата ми дават основание убедено да предложа на Почитаемото научно жури да присъди на инж. Ивайло Георгиев Танков образователната и научна степен „доктор“.

София, декември, 2013г.

Рецензент: