

СТАНОВИЩЕ

от проф. д-р Антон Найденов, ИОНХ-БАН - член на научно жури относно конкурс за заемане на академичната длъжност “професор” по професионално направление 4.2. “Химически науки” научна специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ“ за нуждите на лаборатория „Нови хетерогенни катализатори за чиста енергия и опазване на околната среда“ обнародван в ДВ бр. 77 от 01. 10. 2019 г. с кандидат доц. д-р Маргарита Габровска.

Доц. д-р Маргарита Габровска работи върху изследвания на наноразмерни метални и оксидни материали за приложение при реакции, свързани с водородната енергетика, опазване на околната среда и човешкото здраве. По-конкретно работата е насочена към разработване и изследване на катализатори за частично хидрогениране на растителни масла, за фотокаталитично отстраняване на нитробензен от вода, окислително дехидрогениране на леки алкани, а така също и за разлагане на озон в газова фаза и получаване на биодизел. Разработвани и изследвани са и анодни катализатори за горивни клетки и оксидни композиции с приложение в керамиката

В резултат на изследванията на доц. д-р Маргарита Габровска са получени нови, високоактивни и селективни Ni-съдържащи катализатори за хидрогениране с усъвършенствани свойства с цел намаляване на вредните транс-мастни и наситени мастни киселини в продуктите на реакцията. За носители на Ni/SiO₂ катализаторите са използвани различен тип силикагел (SIG-A и SIG-C). Описано е образуването на два вида Ni²⁺-O мезопорести структури - лесно и трудно редуцируеми. При изследвания върху каталитичната активност при частичното хидрогениране на слънчогледово масло е установена корелация между стойността на йодното число и разхода на водород, което е показало, че измерването на йодното число на частично хидрогенираното слънчогледово масло може успешно да спомогне за контрол на процеса. При изследване на маршрутите на реакцията е разкрито, че броят на реакциите, участващи в реакционната схема, зависи от активността на катализаторите. Измерената най-висока хидрогенираща активност на модифицирания с магнезий катализатор MgNi/SIG-C е обяснена с образуването на лесно редуцируеми Ni²⁺-O структури, които генерират по-голям брой активни центрове от метален никел на повърхността на редуцирания катализатор в сравнение с катализатор MgNi/SIG-A. Показано е, че полидисперсният характер на разпределението на порите по размер в цялата мезопореста област на прекурсор MgNi/SIG-C позволява да се ограничи влиянието на дифузионните процеси, а по-големият среден диаметър на порите спомага за подобрен масообмен, което води до по-висока скорост на процеса и по-висока хидрогенираща активност. Заключение е, че правилният подбор на силикатния носител и участието на добавката от магнезий дава възможност да се контролира хидрогениращата активност, количеството на стеаринова киселина и нивото на цис-транс изомеризацията, което е в съгласие със съвременната концепция за неблагоприятния им ефект върху човешкото здраве.

Установена е корелация между повърхностните характеристики на катализаторите и хидрогениращата им активност, като е описан ефекта от различното съдържание на сребро върху редуцируемостта, активността и цис-транс изомеризационната селективност. Получени са кинетични параметри и е представен опростен реакционен модел. Показано е, че в присъствие на сребро се промотира редуцируемостта на Ni²⁺ йоните от модифицирани прекурсори, като при по-ниски температури среброто играе значителна роля за последващия растеж и редукция на никеловите структури. Установено е понижаване на специфичната повърхност на металния никел при Ag-

съдържащите редуцирани прекурсори, поради блокиращ ефект от редуцираното сребро, което води до по-малък брой достъпни активни центрове от метален никел на повърхността на катализаторите и понижаване на хидрогениращата активност.

Според предложения механизъм от типа Horiuti–Polanyi, двата успоредно протичащи процеса - хидрогениране и цис-транс изомеризация се извършват върху едни и същи активните центрове от метален никел чрез полухидрогенирани междинни продукти, а частичното покриване на повърхността на катализаторите от вече редуцираното сребро води до частично блокиране на активните центрове, което предизвиква намаляване на хидрогениращата активност и потискане на цис-транс изомеризацията.

Изследвана е кинетиката на хидрогениране на соево масло, като са изчислени скоростните константи, определени съгласно предложения опростен модел и е показано съответствие с експерименталните резултати.

Проведено е модифициране с желязо на синтезирани по зол-гел метода филми от TiO_2 с цел повишаване на фотокаталитичната им активност. Изчислени са параметрите на решетката, размерите на кристалитите, вътрешното напрежение и измененията в обема на елементарната клетка на анатаза. Установена е корелация между структурата и фотокаталитичната активност: или директно определена при отстраняване на нитробензен от вода, или косвено чрез измерване на хидрофилните свойства, като е предложен механизъм за фотокаталитично разлагане на нитробензен.

Като катализатори за окислително дехидрогениране на леки алкани е показано, че в рамките на всяка серия от образци, MgNd, CaNd или SrNd, използваните прекурсори за синтез благоприятстват различен източник на дефекти, като деформацията на кристалната решетка определя по-голяма подвижност на дефектите. Установено е, че повърхностните дефекти (точкови или агломерати) са резултат от структурните промени вътре в кристалната решетка на твърдите разтвори и представляват каталитично-активни центрове за реакцията на окислително дехидрогениране на пропан.

Разработени са съгубаени Ni-Cu-Al катализатори за разлагане на озон. Разкрито е, че по-голямото количество NiO в катализатора промотира разлагането на озон при стайна температура. Предложен е вероятен механизъм за протичане на процеса, включващ електронен преход от Ni^{2+} - йоните към озона, водещо до образуване на Ni^{3+} -съдържащи структури и пероксидни частици O_2^{2-} . Допуснато е, че част от Ni^{2+} се окисляват до Ni^{3+} йони и се реализира обратимия редокс преход между никеловите йони, $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$. Намерен е синергизъм между компонентите NiO-CuO-Ag₂O-Al₂O₃, което води до по-голям брой адсорбирани озонни молекули и допринася за високата активност на модифицирания със сребро катализатор.

Разработена е иновативна концепция за елиминиране недостатъците на класическата керамична технология при получаването на никел-базирани керамични аноди за твърдооксидни горивни клетки. Концепцията представлява “in situ” нанасяне на Ni^{2+} йони от подходяща никелова сол чрез нискотемпературна „мокра“ редукция с хидразин във водна или безводна среда. Установено е, че в процеса на синтероване се извършва само частично окисление на първоначално получения метален никел до NiO, което намалява свиването на кристалната решетката при последваща редукция до метал. Предложеният метод за синтез в безводна среда има потенциал да замени класическата процедура за получаване на кермет на база NiO, където при процедурата на синтероване се отделя втора фаза с диелектрични свойства. Създадена е иновативна технология за получаване на катализаторни композиции на база неблагородни метали като заместители на традиционно използвания и с висока цена платинов аноден катализатор за алкални горивни клетки, нанесен върху активен въглен. Съставът и начинът на получаване на катализатора са защитени със съвместен патент с израелската фирма GenCell LTD. Високата производителност на

разработения нов Ni-съдържащ аноден катализатор, с производствено име Gencell STD7, довежда до внедряването му в редовно производство и включване в генераторна система, търговски продукт на фирмата.

Създадени са Co-Al и Ni-Al катализатори за окисление на CO при ниски температури, като е предложен механизъм за протичане на процесите на активиране и дезактивиране на катализаторите. Допуснато е, че при нагряване в богатата на кислород среда, на повърхността на катализаторите се получават кислородни йон-радикали O_2^{x-} , чрез които протича окислението на въглеродния оксид. Публикувани са нови данни за ролята на Al^{3+} йоните при протичане на нискотемпературното окисление на CO.

Изследванията на доц. д-р Маргарита Габровска в областта на среднотемпературната конверсия на въглероден оксид с водна пара са насочени към създаване на слоести двойни хидроксиди. Получен е златен катализатор, нанесен върху Ni-Al слой двоексиден хидроксид, с помощта на който е възможно протичането на процеса само в един единствен етап, при което се понижават енергийните разходи. Разработен е устойчив на сяра катализатор на базата на $Re_2O_7/\gamma-Al_2O_3$, което спомага за разработването на нов и усъвършенстван процес за получаване на водород.

Получени са наноразмерни Ni-съдържащи катализатори с висока активност при фино почистване от CO_2 на водород - съдържащи газови смеси чрез прилагане на реакцията на метаниране. Показано е, че добавянето на магнезий спомага за запазване дисперсността на металния никел и предотвратява неговото синтероване.

В допълнение към научните приноси, кандидатът е привлечен в множество експертно-научни и организационни комитети, което показва високия му авторитет в научната общност.

Заклучение

Научните изследвания на доц. д-р Маргарита Габровска изцяло отговарят на тематиката на обявения конкурс за присъждане на научната длъжност „професор”. Цялостната научна дейност на доц. д-р Маргарита Габровска доказва покритие на изискванията в правилника за условията и реда за придобиване на академичната длъжност «професор» в Институт по катализ към БАН. Поради това, убедено препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури и на почитаемия Научен съвет на Институт по катализ към БАН, да присъдят на доц. д-р Маргарита Габровска академичната длъжност “професор” в професионално направление 4.2. “Химически науки” и научна специалност “Химична кинетика и катализ” за нуждите на лаборатория „Нови хетерогенни катализатори за чиста енергия и опазване на околната среда“

София, 20.01.2020 г.

Подпис:

/проф. д-р Антон Найденов /