

СТАНОВИЩЕ

относно дисертационен труд

за придобиване на образователна и научна степен „доктор“

Автор: Ивайло Георгиев Танков

Тема: „Получаване и охарактеризиране на катализатори за реформинг на метан с въглероден диоксид“

Изготвил становището: доц. д-р Милчо Янев Скумов, ръководител на катедра „Органични химични технологии“ в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Бургас

Производството на органични химични продукти се основава на няколко групи суровини, сред които е сместа от въглероден оксид и водород, известна като „синтез-газ“. Друго приложение на синтез-газа е получаването от него на водород за различни процеси в органичните и неорганичните химични технологии. Освен това, водородът е перспективно алтернативно гориво, чието използване не е свързано с отделянето на вредни за хората и природата химични отпадъци.

Важно предимство на синтез-газа като суровинен и енергиен източник е, че може да бъде получен от всяка въглеродна суровина: природен газ, нефтени фракции, нефт, нефтен кокс, въглища, биомаса и др. Засега, най-икономичният метод за производство се основава на природния газ. Основните реакции са взаимодействие на метан с водна пара, непълно окисление и реформинг на метана с въглероден диоксид.

Технологичното преработване на въглеродния диоксид и в частност – за получаване на синтез-газ – е метод с широки перспективи и значение в две посоки: (1) за намаляване емисиите на този парников газ и (2) като допълнителна въглеродна суровина за органичните производства.

Затруднение в реформинга на метан с въглероден диоксид е значително по-ниската скорост на реакцията, отколкото реформинга с водна пара и затова решаващо за индустриалното приложение е намирането на достатъчно активни и селективни катализатори, стабилни при условията на реакцията. Това определя целта и насоките на изследванията в настоящата дисертационна работа: разработване на високоактивни и устойчиви катализаторни системи за получаване на синтез газ чрез процеса реформинг на метан с въглероден диоксид. Работата се заключава в получаване и охарактеризиране на хетерогенни катали-

затори – промотирана с празеодим платина, нанесена на двуалуминиев триокси. Това формулира актуалността и практическата значимост на темата на дисертационния труд на докторанта Ивайло Танков.

Дисертационният труд е написан на 115 страници и включва разделите: Увод, Литературен обзор, Експериментална част, Резултати и обсъждане, Изводи и Списък на използваната литература. В дисертацията са включени 36 фигури, 11 таблици и 326 литературни източника. Авторефератът е изготвен в съответствие с установените изисквания и отразява най-значимите моменти от дисертацията. Същността на дисертационната работа съответства на Научната специалност „Химична кинетика и катализ” с шифър 01.05.16, съгласно Класификацията на научните специалности в България. Целта и основните задачи на изследването са ясно формулирани, очертано е състоянието на проблема и насоките за решаването му.

Литературният обзор обхваща научни статии, повече от половината публикувани през последните 10 години. Направен е преглед на индустриалните методи за получаване на синтез-газ чрез реформинг на метан, на научните изследвания върху термодинамиката и механизма на реформинга с въглероден диоксид, предимствата и недостатъците на този процес и изследванията върху активността и стабилността на различни видове хетерогенни катализатори. Справката потвърждава наблюдаваната и в други типове процеси тенденция за въвеждане на катализатори на основата на благородни метали, чиято висока цена може да бъде компенсирана от висока активност и селективност, съчетани с достатъчно висока стабилност. Ефективни катализатори се получават при използване на порести носители с висока специфична повърхност, висока термична и механична устойчивост. Особен интерес представляват промотиращите добавки от лантанидни елементи, които удължават живота на катализаторите. Въз основа на прегледа на литературата е показано, че перспективни за изследваната реакция са платинови катализатори, нанесени върху обработен с празеодимов оксид двуалуминиев триоксид.

В **Експерименталната част** са описани използваните материали, стегнато, но достатъчно ясно са дадени методиките за получаване на носителите и катализаторите и изследването на техните физикохимични показатели: химичен състав, специфична повърхност, фазов състав, термична стабилност, окислително-редукционни свойства и др. Използван е широк набор от спектроскопски, термични, микроскопски и други инструментални методи за анализ. Катализаторите са изпитани при реформинг на метан в лабораторна апаратура, като качественият и количественият състав на реакционните смеси са определени чрез газов хроматограф с детектор катарометър. Изчислени са параметрите на

материалния баланс: конверсията на всяка от суровините и поотделно добивът на водород и въглероден оксид.

Разделът *Опитни резултати и обсъждане* представлява най-важната част от дисертационния труд и е изложен на 53 страници, илюстриран с графичен и табличен материал. Независимо от възприетата структура на тази част от дисертацията, в нея биха могли да се разграничат три основни раздела: свойства на синтезираните катализатори в зависимост от техния състав и методи за получаване (т. 1 – 3), действие на катализаторите в процеса реформинг на метан с въглероден диоксид (т. 4) и състояние на отработените катализатори (т. 5).

Активността и стабилността получените катализатори са изследвани в зависимост от техния състав и параметрите на процеса реформинг. Като мярка за активността е използвана конверсията на реагентите за определено време. Установено е, че активността силно зависи от природата на носителя – съдържанието в него на празеодимов оксид. На основата на физикохимичното охарактеризиране на катализаторите е оценено влиянието на празеодимовия оксид върху дисперсността и хемосорбционната способност на платиновите активни центрове. Стабилността на получените катализатори, измерена като активност за единица време, се повишава при съдържание празеодимов оксид ≥ 6 масови %, т.е. и тя в значителна степен зависи от природата на носителя. Това е добре обяснено с механизма на активиране на реагентите и влиянието на празеодимовия оксид върху бързото отстраняване на отложения върху катализатора кокса. Изследвано е влиянието на температурата и молното съотношение между реагентите върху конверсията и добива на H_2 и CO . Работено е при атмосферно налягане, което логично е благоприятен фактор за тази реакция.

Основните приноси на дисертацията могат да се отнесат към разработване на нови хетерогенни катализатори за получаване на синтез-газ чрез реформинг на метан с въглероден диоксид. Накратко приносите могат да бъдат обобщени така:

1. За пръв път са синтезирани смесени оксиди $xPrO_2-Al_2O_3$ с различно съдържание на празеодимов оксид, като подходящи носители за платинови катализатори за реформинг на метан с въглероден диоксид до синтез газ.

2. С използване на разнообразни физикохимични методи за анализ е определено влиянието на съдържанието на празеодимов оксид и следващото обработване върху морфологията, взаимодействието и електронните свойства на компонентите в катализаторите $Pt/xPrO_2-Al_2O_3$.

3. Изследвано е каталитичното действие на катализаторите Pt/xPrO₂-Al₂O₃ чрез изменение на условията за провеждане на процеса на реформинг на метан с въглероден диоксид: реакционна температура, съотношение на реагиращите вещества.

Резултатите от научните изследвания на докторанта са отразени в 5 публикации, 4 доклада и 5 постерни съобщения. Две от публикациите са отпечатани в Applied Surface Science с импакт-фактор 2,103 (2011 г.) и 2,112 (2012 г.). Една от публикациите е приета за печат в Applied Catalysis A:General за 2013 г., като през 2012 г. списанието е било с импакт-фактор 3,410. Една от публикациите е отпечатана в сп. „Химия и индустрия”, а една – в сборника Anais of 16 Congreso Brasileiro de Catalisis.

Към дисертационния труд имам следните забележки и препоръки:

1. Предмет на дисертационния труд е получаването на синтез-газ (или сингаз), в който и двата компонента – въглеродният оксид и водородът заедно или поотделно са целеви продукти. В този смисъл, изразът „водород и синтез-газ” е излишно повторение.

2. Неизвестно защо литературният обзор не включва преглед и на патентната литература, която обикновено представя най-перспективните за индустриално приложение открития.

3. Няма данни за селективността на синтезираните катализатори, ако се приеме, че и водородът и въглеродният оксид са целевите продукти при реформинга на метан. От изложението следва, че единственият страничен продукт е коксът, но не са представени количествени измервания.

4. Разсъжденията за причината, при излишък на метан съотношението H₂:CO да се понижава (стр. 94), не звучат правдоподобно. Количеството на образувалия се CO по реакцията обратна на конверсията на CO с водна пара, трябва да съответства на количествата на двата реагента: H₂ и CO, а при излишък от метан, количеството на H₂ зависи изцяло от това на CO₂. Вероятно обяснението е другаде.

Тези забележки и препоръки по никакъв начин не намаляват достойнствата на представената дисертационна работа. От изложеното по-горе става ясно, че докторантът Ивайло Танков има придобит значителен практически опит при решаването на научни задачи и интерпретиране на получените резултати. Те, както и натрупания опит, са отлична основа за продължаване на изследванията в областта на каталитичните процеси в органичните технологии.

Заклучение

Дисертационният труд на Ивайло Танков съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката и показва, че кандидатът притежава задълбочени теоретични знания в областта на хетерогенната катализа в органичните технологии и способности за самостоятелни научни изследвания. Проведените изследвания обогатяват научното познание и дават възможност те да се разширят и задълбочат с оглед на индустриалното им приложение.

Обемът и същността на дисертационната работа съответстват на научната специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ” и отговарят напълно на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България, Правилника за неговото прилагане и действащия Правилник за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Института по катализ – БАН. Въз основа на горното, давам положителна оценка на дисертационния труд и с убеденост препоръчвам на уважаемото Научно жури и на Научния съвет на Института по катализ – БАН да присъди на магистър-инженер Ивайло Георгиев Танков образователната и научна степен „доктор”.

23.12.2013 г.

Изготвил становището:

(доц. д-р Милчо Скумов)