

СПРАВКА ЗА НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ
по процедура за заемане на академичната длъжност „професор“
на доц. д-р Силвия Живова Тодорова

Замърсяването на атмосферата и изменението на качественият ѝ състав е глобален проблем, предизвикан предимно от повишената концентрация във въздуха на вредни газове от човешката дейност. Контролът на замърсяването на въздуха е един от основните проблеми на политиката за околната среда на Европейския съюз (ЕС) (http://ec.europa.eu/environment/index_en.htm). През 2013 г. ЕС предлага политически пакет „Чист въздух“, който наべлязва мерки до 2030 г. за намаляване на вредните емисии. Основните замърсители са прахови частици (PM), SO₂, NH₃, NO_x, CO, летливи органични съединения (ЛОС), CH₄.

С директива от (2008/50/ЕС, <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/standards.htm>) за качеството на въздуха се въвеждат и нови, по-ниски норми на допустимост за замърсяване с ЛОС, фини прахови частици и други. Ниските допустими стойности се налагат от факта, че ЛОС имат вредно въздействие върху живите организми. Източниците на вредни газови емисии са най-разнообразни: химически и нефтохимически предприятия, процеси при преработка на нефт и природен газ, производство на енергия, машинна индустрия, полиграфия, производство на храни и много други. Отпадъчните газове могат да съдържат разнообразие от летливи въгледороди, алкохоли, органични киселини, етери, алдехиди и т.н. Емисиите на ЛОС в атмосферата участват в разрушаване на стратосферния озон, формиране на приземния, тропосферен озон, участват във формирането на фотохимичния смог, а някои от тях са причина за парниковия ефект.

Обезвреждането на ЛОС може да се осъществи чрез прилагане на различни методи, като каталитичното изгаряне е най-ефективно, особено в случаите при големи обеми на изхвърляните в атмосферата отпадни газове.

Добре известно е, че в зависимост от активната фаза, катализаторите за окисление на CO и изгаряне на ЛОС могат да се класифицират в три категории: (1) нанесени благородни метали; (2) метални оксиди или нанесени метални оксиди; (3) комбинация от благородни метали и метални оксиди. Основна част от промишлените катализатори за тези процеси спадат към първата категория. Високата цена на благородните метали, тяхната ограничена достъпност и дезактивиране при високи температури, а така също и в присъствие на каталитични отрови в отпадъчните газове, е мотив за търсене на нови катализатори.

Проблемите с глобалното затопляне засили интереса към енергийни източници с минимални вредни емисии. Водородните горивни клетки с протон-обменна мембрана са много перспективни източници на енергия, защото предлагат високо ефективен начин за превръщане на химичната енергия в електрическа без отделяне на вредни емисии и са приложими както в стационарни системи, така и в транспортния сектор. Предвижда се водородът да бъде основен източник на енергия на бъдещето и използването му в горивните клетки да осигури екологично чист и сигурен начин за посрещане на световните енергийни нужди. H₂-полимерните електролитни мембранни горивни клетки (PEMFCs) предлагат ефективна конверсия на химична енергия в електрическа без емисии на замърсители на околната среда, като по този начин правят горивните клетки един от най-обещаващите източници на ток. Тъй като тези клетки работят при относително ниски температури (80°C), техният анод от Pt-катализатор е свръхчувствителен към замърсяване

от CO, който отравя катализатора и намалява ефективността му. Селективното окисление на CO (PROX процес) е сравнително прост и ефективен начин за отстраняване на CO в богати на водород смеси.

Тематиката на публикациите, включени в справката за научните приноси обхваща следните направления:

1. **Нанесени оксидни системи като катализатори за пълно окисление на летливи органични съединения и CO.**
2. **Катализатори на основата на комбинация от оксиди и благородни метали (Pd, Pt) за окисление на ЛОС и метан.**
3. **Катализатори за фино почистване на богати на водород смеси от CO.**

Приносите от изследванията са съсредоточени върху изясняване на връзката между каталитичната активност и състоянието на нанесените активни компоненти: взаимодействие между активните фази, а така също и между активната фаза и носителя; фактори влияещи върху дисперсността на активните компоненти; разпределение на активната фаза върху повърхността на носителя; влияние на вида на носителя и метода на получаване на катализатора.

Нанесени оксидни системи като катализатори за пълно окисление на летливи органични съединения и CO (публикации 1, 2, 3, 7, 13, 16, 27).

Металните оксиди на преходните елементи са алтернатива на благородните метали. Най-висока активност показват оксидите на Cu, Mn, Co и Ni. Из между посочените, манган и кобалт съдържащите катализатори са една сравнително добра перспектива, поради това, че са по – евтини и проявяват сравнително висока активност в окислението на CO и ЛОС

Каталитичните свойства на мангановите оксиди се обясняват със следните им две свойства: способността на мангана да образува няколко оксида, при които мангановият йон е в различни степени на окисление и високия капацитет за съхранение на кислород. Катализатори на базата на Co_3O_4 са с най-добро съотношение цена/каталитична активност. Активността на кобалтовите катализатори често е много близка до тази на скъпите благородни метали, тяхната селективност към CO_2 е по-висока в сравнение с други катализатори на основата на преходните метални оксиди (напр. Mn_2O_3 или V_2O_5). В литературата съществуват множество данни за използването на кобалтови катализатори за изгаряне метан, пропан, n -хексан. Според тези изследвания високата активност се свързва с висок дисперсност на кобалтовия оксид и слабото му взаимодействие с носителя.

Въпреки големия брой изследвания върху еднокомпонентни катализатори на основата на манганови оксиди и кобалтов окис, данните относно каталитичните свойства на комбинация от тези два оксида в реакцията на изгаряне на ЛОС са оскъдни. Според някои изследвания добавянето на манган към кобалтови катализатори намалява размера на частиците на Co_3O_4 и благоприятства тяхната редукция. В предишни наши изследвания, ние установихме, че комбинацията между кобалтов и манганов оксид променя значително активността в окислението на n -хексан.

Катализатори на основата на оксиди на кобалт и манган (публикации 1, 2, 3, 7, 13, 16, 27).

Приносите, оформени на базата на посочените публикации са включени в показател В- „Хабилитационен труд - научни публикации в издания, които са реферирани и

индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus)“.

Изследвани са катализатори на основата на кобалтов оксид, манганов оксид, самостоятелно или в комбинация, както и манганов оксид модифициран с CeO_2 . Използвани са различни видове носители, както конвенционален SiO_2 , така и мезопорести силициеви оксиди -МСМ-41 и SBA-15. Варирани са методите на нанасяне на активната фаза: импрегниране, утаяване и метод на двата разтворителя (“two-solvent”). Като моделни реакции са подбрани пълно окисление на метан, пропан, *n*-хексан, етилацетат и СО. Моделните съединения са избрани поради следните причини:

- СО е изключително токсичен газ за хората и животните, дължащо се на неговия висок афинитет към хемоглобина. Пределно допустимата концентрация е 25 ppm за 8 часа или 50 ppm за 4 часа.
- *n*-Хексан се използва в редица химически производства като разтворител или реагент. Във въздуха той участва в радикална реакция, причина за образуване на фотохимичен смог. *n*-Хексан е включен в списъка на директива 2008/50/ЕС за качеството на въздуха, като препоръчано за измерване вещество, поради факта, че е прекурсор за образуване на озон.
- Метанът е вторият най-разпространен парников газ с потенциал за глобално затопляне ок. 20 пъти по-голям от този на CO_2 .
- Пропанът е основен компонент на газа, който се използва като гориво при автомобилите (съставен основно от пропан и бутан).
- Етилацетат – естер с широко приложение в практиката като разтворител на бои, пластмаси и т.н.

Установено е, че комбиниране на кобалтов оксид и манганов оксид съществено повишава активността на смесения оксиден композит, в сравнение с еднокомпонентните кобалтов и манганов катализатори, като това зависи от последователността на нанасяне на активния компонент. Еднокомпонентните манганови катализатори, независимо от типа на носителя, показваха най-ниска активност в реакцията на пълно окисление на *n*-хексан (публикации 1, 2). Модифицирането на манганови катализатори с цериев оксид, води до понижаване на активността в сравнение с тази на еднокомпонентните манганови, което се отдава на обогатяване на повърхността с церий и наличието на по-слабо подвижен кислород. Поради понижената активност, системата Мп-Се не беше изучавана по-нататък. Най-висока каталитична активност е установена при двукомпонентни Со-Мп образци получени от съвместен разтвор на $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (публикации 1 и 3).

Установено е, че факторите, определящи високата активност са:

1. Формиране на фино дисперсни, ниско кристални и лесно редуцируеми Co_3O_4 , MnO_2 и смесени Со-Мп оксиди фази. Според кинетичните данни реакцията на пълно окисление на *n*-хексан протича по механизма на Марс – ван Кревелен и съответно каталитичното поведение може да бъде свързано с редуцируемостта на оксидите и здравината на връзката на Me–O. Следователно повишената редуцируемост на оксидните фази в Со-Мп системи и намалената здравина на Со-О връзката са отговорни за подобряването на активността на смесено оксидните катализатори. Като допълнително доказателство за механизма на Марс –ван Кревелен, беше проведено т. н. „изчерпващото” (depletive) окисление, което установява реактивоспособността на решетъчния кислород, който основно

участва в механизма на Марс – ван Кревелен. Експериментът се състои в измерване на количествата на получените в газова фаза продукти на окислението ($\text{CO} + \text{CO}_2$) след спиране на подаването на кислород в газовия поток. Наблюдаваните структурни промени за смесено-оксидните Co-Mn системи, потвърдиха механизма на Марс – ван Кревелен.

2. Обогаляване на повърхността на смесено-оксидните Co-Mn катализатори с реактивоспособни кислородни частици. Наличието на ваканции и структурни дефекти в оксидите с ниска кристалност са предпоставка за формирането на този вид частици. Модифицирането на кобалтов оксид с манганов оксид води до обогаляване на повърхността на катализатора на Co^{2+} йони, които от своя страна също служат като центрове за адсорбция на активен кислород.

Съгласно кинетичните данни ре-окислението на оксидите е скоростно-определящ етап. Обогаляването на повърхността с реактивоспособен кислород би могло да повиши скоростта на ре-окисление на оксида, като по този начин се повишава каталитичната активност.

3. Едновременно присъствие на Mn^{3+} и Mn^{4+} . Наличието на тази йонна двойка води до висока електропроводимост, а колкото по-висока е електронната проводимост, толкова по-добри са каталитичните свойства в окислителни реакции.

4. Формиране на фино дисперсни оксидни агломерати на повърхността на двукомпонентните катализатори, осигуряващи повече на брой достъпни активни центрове.

Следващият етап от изследванията включваше три серии образци с молно отношение Co/Mn съответно 1:0.5, 1:1 и 1:2, както и еднокомпонентни катализатори, съдържащи самостоятелни оксиди – кобалтов оксид и манганов оксид. При първите две серии активните компоненти бяха нанесени върху носител силициев оксид посредством утаяване с Na_2CO_3 и NH_4OH . Третата серия включваше масивни образци със същия състав, получени посредством утаяване с Na_2CO_3 . При всяка една от сериите като изходни соли бяха използвани кобалтови и манганови нитрати.

При едновременното нанасяне на кобалт и манган върху SiO_2 посредством утаяване с Na_2CO_3 или амоняк не се наблюдава така ясно изразен синергетичен ефект (публикации 7, 13), както при образците, получени посредством импрегниране. Основната причина за това е че, част от кобалта е включен в повърхностен кобалтов силикат, който е трудно редуцируем и слабо активен в реакцията на пълно окисление на *n*-хексан. В зависимост от съотношението Co:Mn на повърхността на двукомпонентните катализатори се формират различни оксидни фази. На повърхността на образеца с преобладаващо количество кобалт се образуват фази от кобалтов силикат и фино дисперсни Co_3O_4 и MnO_2 . На повърхността на образеца с преобладаващо количество манган се образуват фази от MnO_2 и смесени аморфни Co-Mn оксиди.

Установено е формирането на две аморфни фази - R-MnO_2 и $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ на повърхността на монокомпонентния манганов катализатор, докато при тези, получени посредством импрегниране, фазата е само MnO_2 . При монокомпонентни манганови катализатори, нанесени на мезопорест MCM-41, на повърхността също се формират две фази - MnO_2 и $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, като активността е по-висока в случая, когато фазата от мангановият оксид взаимодейства по-слабо с носителя и съответната редукционна способност е по-висока. Мезопорестата структура на MCM-41 се запазва след модификацията с манган (публикации 1, 2 и 3).

Сравнението на каталитичните активности на двукомпонентните Co-Mn образци, получени посредством утаяване с различен утайтел показва, че най-висока активност в реакцията на пълно окисление на *n*-хексан демонстрира образецът с еквимоларно съотношение на кобалт и манган, което се отдава на факта, че този катализатор е с най-висока специфична повърхност и съотношението Mn^{3+}/Mn^{4+} е в полза на Mn^{4+} .

При изследванията, проведени върху масивни катализатори (публикация 16) се установиха същите закономерности, както посочените по-горе при нанесените катализатори. Наблюдава се значително повишаване в каталитичната активност на смесено-оксидните Co-Mn образци, като най-активен е този с молно съотношение 1: 1. Дотирането на кобалтовият оксид с манган води до: Формиране на фино дисперсни оксиди (MnO_2 and Mn_2O_3 , Co_3O_4), които се редуцират при ниска температура; Обогаляване на повърхността с Co^{2+} ; Едновременно присъствие на Mn^{3+} и Mn^{4+} ; Намаляване здравината на връзката Co–O.

Съществен недостатък на катализаторите на основата на преходни метали е дезактивирането им при високи температури и продължителна работа, което се дължи на агломерирание на активната фаза. Този проблем може да бъде преодолян посредством прилагане на нови методи за нанасяне на активния компонент, използване на различни прекурсори, нови носители с подобрени свойства, каквито например са мезопорестите оксиди.

Между различните видове мезопорести силикати, SBA-15 привличат по-съществен интерес, поради по-голямата дебелина на стените на порите и по-високата хидротермична стабилност в сравнение с MCM-41. В литературата съществуват значително количество данни относно модифицирането на SBA-15 с манган или кобалт, но не бяха намерени данни за едновременно модифициране на SBA-15 с Co и Mn.

Изследванията бяха продължени със синтезиране на Co-Mn катализатори, нанесени върху мезопорест силициев носител SBA-15 (публикация 27) при молно съотношение Co/Mn, както в работи 1, 3, 7, 13, 16.

Модифицирането на SBA-15 с Co и Mn по отделно или едновременно не променя съществено мезопористата структура, същевременно порите са частично блокирани от оксидите, което води до намаляване техния обем и специфична повърхност. При монокомпонентния Co-SBA-15 част от клъстерите от Co_3O_4 са на повърхността и част са разположени вътре в порестата система на SBA-15, докато за образца Mn-SBA-15, оксидните фази запълват предимно каналите, формирайки нано-жици. Нано-жици от смесени CoMn оксидни фази се образуват и в каналите на двукомпонентните образци.

При всички смесено оксидни Co-Mn катализатори (публикации 1, 2, 3, 7, 13, 16, 27), независимо от типа носител и метода на нанасяне, беше наблюдавана следната тенденция—с увеличаване на количеството на мангана, относителното съдържание на Co^{3+} йони на повърхността рязко намаляват, а концентрацията на Co^{2+} се увеличава, като при образците с най-високо съдържание на Mn, кобалтът присъства на повърхността само под формата на Co^{2+} . Според данни в литературата, включването на манган в шпинелната структурата на Co_3O_4 , увеличава броя на кристалните дефекти, което предизвиква увеличение на количеството на двувалентни кобалтови катиони в октаедрична координация.

Структурата, морфологията на SBA-15, типът оксидни фази и размерът на оксидните частици остават непроменени след тестове в реакция на пълно окисление на *n*-хексан и това не зависи от съотношението Co/Mn. Физикохимичните изследвания след

каталитичен тест показа липса на агломериране на активната фаза, което се отдава на структурата на мезопорестият носител, която предпазва окрупняването на оксидите частици.

Детайлното физико-химично охарактеризиране на образците след каталитични изпитания показва промяна в повърхностната концентрация на Co^{3+} , Co^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} . Най-активен катализатор сред двукомпонентните Co-Mn образци във всички изследвани реакции е катализаторът с молното съотношение Co:Mn = 1:0.5, което е следствие от образуването на фино дисперсни и лесно редуцируеми оксиди и висока подвижност на повърхностния и решетъчен кислород. При този образец е установена най-висока подвижност на решетъчния кислород и на адсорбираните повърхностни кислородни форми $\text{O}^{2-}(\text{ad})$.

Еднаквото процентно увеличение на концентрацията на Co^{2+} и Mn^{4+} на повърхността на катализатора Co:Mn=1:0.5 след каталитичен тест, може да се смята за доказателство за наличие на електронен трансфер съгласно уравнението $\text{Co}^{3+}-\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$. Формирането на смесено оксидна фаза $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, доказана посредством HRTEM, благоприятства този електронен трансфер.

Катализатори на основата на биогенни материали за окисление на CO и ЛОС (публикации 12, 15, 19)

Изследвани са биогенни оксиди/оксихидрокси, продукти от жизнената дейност на известен вид неутрофилни железобактерии. Група на неутрофилните железобактерии включва разнообразни по морфология и физиология бактерии, обединени по свойството си да окисляват йони Fe^{2+} до Fe^{3+} при неутрално рН, което води до образуването на неразтворими желязо-съдържащи съединения (хидрокси, оксихидрокси и оксиди). Получените желязооксидни фази биха могли да се използват като катализатори за различни процеси. Цитираните по-горе публикации демонстрират потенциала за приложението на тези материали като катализатори в реакцията на окисление на CO и изгаряне на *n*-хексан.

Желязо-съдържащите биогенни материали, получени при директно култивиране на бактерията *Leptothrix* genus, показаха каталитична активност при температури над 250 °C в реакцията на окисление на CO. Това се дължи на получаването на каталитично активна фаза от $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в резултат на трансформацията на $\alpha\text{-FeOOH}$ and $\gamma\text{-FeOOH}$. Сравнена е каталитичната активност в окисление на CO на желязо-съдържащи материали получени с абиотични и биотични методи и след термична обработка (публикация 12). Експериментите проведени в проточен реактор показаха, че при температура под 240°C абиотичният хематит е малко по-активен от термично обработения образец от биомаса. Двата вида материали показаха една и съща конверсия на CO при по-високи температури. Съставът на отработените образци не се различава. Въпреки, че изследваните образци са синтезирани по различен начин, водещ до различни начални фази от железни оксиди, каталитичните им свойства са много близки. Термично обработени биогенни образци биха могли да заместят като катализатор железен оксид получен чрез химичен синтез в изследваната реакция,.

Желязосъдържащи биогенни материали, култивирани в присъствие на 0.3% Pd/мезопорест Al-Si-O, показаха обещаваща активност в реакциите на окисление на CO и пълно изгаряне на *n*-хексан.

Катализатори на основата на комбинация от оксиди и благородни метали (Pd, Pt) за окисление на ЛОС и метан. (публикации 4, 6, 9, 10, 11, 14, 17, 18, 21, 23, 24, 26).

Катализатори на основата на Pd и оксиди на преходни метали за пълно изгаряне на метан (публикации 6, 9, 10, 11, 17, 21, 23, 24, 26).

Каталитичното изгаряне на метан се изучава интензивно през последните десет години. Причините за интереса към този процес са две: производство на енергия и намаляване на замърсяването на въздуха. Каталитичното изгаряне на метан се разглежда като привлекателна алтернатива на конвенционалните термични методи за производство на енергия и за намаляване нивата на емисиите от метан, който е един от основните парникови газове в атмосферата. Потенциалът за глобално затопяне (GWP) на метана е 21 пъти по-голям от този на въглеродния диоксид. Повечето от катализаторите, предназначени за пълно изгаряне на метан са на основата на паладий – самостоятелно или в комбинация с различни метали или метални оксиди, нанесени върху алуминиев оксид. Смята се, че каталитично активни е фазата от PdO. Основен недостатък на паладиевите катализатори е дезактивирането им при висока температура в резултат на разлагане на PdO до Pd, който е по-слабо активен. Това налага търсенето на начин за стабилизиране на фазата PdO върху високотемпературен носител. Усилията на учените са насочени към разработване на нови видове катализатори и оптимизация на съществуващите каталитични системи, за да се предотврати синтерование на Pd, като в същото време се цели постигане на достатъчно висока активност при сравнително ниски температури (под 500 °C).

Синтезирани са серия катализатори на основата на Pd/Al₂O₃, дотирани с оксиди на преходни метали. Повърхността на Al₂O₃ е модифицирана първоначално с различни оксиди, след което е нанесен Pd посредством импрегниране. По този начин на повърхността на Al₂O₃ се формират високо дисперсни оксиди, които след нанасянето на паладий го стабилизират под формата на Pd или PdO клъстери. Беше установено значително повишаване на скоростта на реакцията на пълно окисление на метан след добавянето на метални оксиди (едно-компонентни оксиди на Ni, Co или смесени Co - Ce, Co-Mn оксиди) към Pd/Al₂O₃ (публикация 6). Образците се подреждат в следния ред на активност: Pd/CoCe/Al₂O₃ > Pd/CoMn/Al₂O₃ > Pd/Ni/Al₂O₃ ≅ Pd/Al₂O₃ > Pd/Mn/Al₂O₃.

Установено е, че нанесените оксиди стабилизират паладия под формата на PdO, служейки като своеобразен резервоар на кислород, който преминава от оксида към паладия. Единствено при модифицирания с манган катализатор се наблюдава понижение на активността в сравнение с чистия Pd/Al₂O₃, което най-вероятно се дължи на частично покриване на паладиевите частиците от мангановия оксид, което съответно води до намаляване на броя на достъпните каталитично активни центрове. Значително повишаване на активността след термично третиране беше наблюдавано при Pd/CoCe/Al₂O₃ и Pd/Ni/Al₂O₃.

Поради факта, че катализаторите, съдържащи кобалт, показаха най-обещаващи резултати от гледна точка на активност и стабилност, беше изучено влиянието на съдържанието на кобалт в системата. Установено, че в зависимост от съдържанието на кобалт се формират различни оксидни фази. При ниско съдържание на Co на повърхността се образува само шпинелоподобна Co²⁺-Al³⁺ повърхностна фаза, докато с повишаване на съдържанието на Co се образуват и допълнително фази от Co₃O₄ и повърхностни фази, съдържащи Co³⁺ йони. Най-висока активност показаха катализаторите с най-ниско

съдържание на кобалт, което ни дава основание да смятаме, че формирането на шпинелоподобна $\text{Co}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ повърхностна фаза е отговорна за стабилизиране на паладиевите частици под формата на високо дисперсни PdO - кълстери (публикация 23).

Посредством оптимизиране на състава на паладиеви катализатори, модифицирани с кобалт, беше установено, че катализатор със състав $0,05\%\text{Pd}+0,3\%\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ притежава най-висока активност и стабилност в реакцията на изгаряне на метан (публикация 9). За да се установи влиянието на последователността на добавяне на активните компоненти, бяха синтезирани два типа образци с посоченото по-горе съдържание на паладий и кобалт. При единия първоначално е нанесен кобалт и след калциниране е нанесен паладий. При другия кобалтът и паладият са нанесени от съвместен разтвор на нитрати (MS). За сравнение са приготвени също и еднокомпонентни Pd/Al₂O₃ и Co/Al₂O₃ образци. Редът на активност в реакцията на пълно окисление на метан е следният: Pd+Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ \cong PdCo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -MS > Co+Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ > Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установено е, че на повърхността на тези кобалт-паладиевите катализатори се образуват fino дисперсни паладиеви частици, като върху повърхността присъстват и трите степени на окисление - Pd⁰, Pd²⁺ и Pd⁴. Кобалтът е под формата на Co²⁺, образувайки най-вероятно $\text{Co}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ повърхностна фаза. И двата Pd-Co катализатори не променят активността си след термично стареене, като това се обяснява с преобладаващото присъствие на Pd²⁺ и fino дисперсни частици метален паладий, силно взаимодействащи с носителя. Кобалт-оксидната фаза не се променя. Установена е причината за високата активност и стабилност на този тип катализатори, а именно формирането на стабилни PdO частици. Ролята на повърхностната кобалт оксидна фаза е да стабилизира паладия в неговото окислено състояние и да служи като резервоар на реактивоспособен кислород.

Кинетичните модели показаха, че реакцията на пълно окисление на метан в присъствие на Pd-Co катализатори протича по механизма на Марс – ван Кревелен, като молекулите на метана и водата се конкурират за едни и същи адсорбционни центрове, а именно - PdO. Според моделните изчисления ре-окислението на PdO е скоростоопределящ етап.

Активна фаза със същия състав- $0,05\%\text{Pd}+0,3\%\text{Co}$ е нанесена върху монолитни носители – нанопорест анодиран алуминий и сплав Fe-Cr-Al (публикации 9 и 17). Каталитичните изпитания показаха обещаващи резултати. Направено е и сравнение с образци, при които кобалта е отложен електрохимично върху нанопорест анодиран алуминий, след което е нанесен паладий посредством импрегниране. Резултатите от каталитичните изпитания, показаха, че този метод е перспективен за получаване на високо активни катализатори в реакцията на пълно окисление на метан.

Изследването беше разширено с изучаване влиянието на Ce и La върху активността на Pd-Co катализатори (публикация 24). $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ е модифициран с Ce и La чрез импрегниране преди нанасянето на кобалт. Установи се, че в този случай, каталитичната активност се понижава в сравнение с немодифицираните Pd-Co катализатори, което се обяснява с наблюдаваното по-слабо взаимодействие на частиците паладий с носителя. Това от своя страна е причината за по-лесното превръщане на PdO в по-малко активния метален Pd. Активността на получените посредством импрегниране Pd+Co/LaAl₂O₃ и Pd + Co/CeLaAl₂O₃ катализатори беше сравнена с тази на катализатори, при които Pd е нанесен върху LaAl₂O₃ и CeLaAl₂O₃, получени по зол-гел метод. Идеята беше от една страна да се избегне токсичният кобалт (кобалтовите съединения са класифицирани като канцерогенни и токсични за репродукцията в съответствие с Регламент № 1907/2006 и № 1272/2008 на

ЕО), а от друга страна чрез използване на зол-гел метода се търсеше получаваното на катализатори с висока повърхност и добре диспергирани активни компоненти. Установено беше, че образците без кобалт, получени чрез зол-гел метод, проявяват активност и стабилност, сравними с тези на импрегниран кобалт-съдържащ Pd+Co/LaAl₂O₃ катализатор. Наблюдаваната високата активност се обяснява с образуването на стабилни частици PdO, но независимо от това, необходимото съдържание на Pd за постигане на същата активност е значително по-високо.

Обнадеждаващите резултати, получени за паладиев катализатор, нанесен върху La₂O₃-Al₂O₃, получен по зол-гел метод, дадоха предпоставка да задълбочат изследванията със системата Pd/La₂O₃-CeO₂-Al₂O₃, при която носителят La₂O₃-CeO₂-Al₂O₃, е синтезиран също по зол-гел метод. Получени са данни за каталитичната активност, термичната стабилност, ефекта на водните пари, устойчивостта на SO₂ (*публикация 26*) Наблюдаваната висока активност е свързана със стабилизиране на високо диспергирани Pd⁴⁺ частици, силно взаимодействащи с носителя. Формирането на Pd⁴⁺ в катализатори, съдържащи паладий е наблюдавано и от други автори, но те не се регистрират след каталитичен тест или термична обработка. При нас, обаче, този вид частици продължават да се установяват след термично стареене, след каталитичен тест и след каталитични изпитания в присъствие на SO₂. Предполагано е, че стабилизирането на Pd⁴⁺ е резултат от високата повърхност и наличието на мезопори на полученият по зол-гел метод носител. Не би могло да се определи със сигурност, дали Pd⁴⁺ е резултат от образуването на PdO₂, или е включен в оксид от типа PdO_x, където Pd е в по-високо от 2+ оксидно състояние. Изследванията на катализаторите, получени по зол-гел метод с инфрачервена спектроскопия след каталитични изпитания в присъствие на SO₂, показаха формирането на повърхностни сулфити и обемни сулфати. Не се наблюдава образуване на PdSO₄ (*публикации 24 и 26*).

Катализатори на основата на паладий, нанесен върху нано-размерни оксиди за окисление на СО и пълно изгаряне на метан (публикации 10, 11, 21).

Синтезирани са наноразмерни Mn₃O₄, Co₃O₄ и Fe₃O₄ оксиди, които се отличават с висока специфична повърхност (76 m²/g- Mn₃O₄, 125 m²/g- Co₃O₄ и 97 m²/g - Fe₃O₄) и монофазен състав. Паладият е нанесен върху нано-размерните оксиди (Mn₃O₄, Co₃O₄, Fe₃O₄), по метода на импрегниране с воден разтвор и следваща термична обработка при 450 °С. Проведената модификация на нано-размерните оксиди води до промени във фазовият състав при Mn₃O₄ (преминава съответно в Mn₂O₃) и Fe₃O₄ (Fe₂O₃ и намаляване на специфичната повърхност след нанасяне на благородния метал и калциниране. Наноразмерните оксиди осигуряват фино дисперсен PdO на повърхността, като се установяват и двете степени на окисление на паладия Pd²⁺ и Pd⁴⁺. Каталитичните изпитания в реакцията на пълно окисление на метан, показаха най-висока активност при катализатора нанесен на кобалтов оксид. Този факт е още едно доказателство, че комбинация между паладий и кобалтов оксид води до получаването на високо активни катализатори за изгаряне на метан.

Нанасянето на Pd върху монофазен Mn₂O₃ (получен от чист Mn₃O₄ след калциниране) доведе до получаването на много висока активен катализатор. В присъствието на 20000 ppm водна пара и обемна скорост 250000 h⁻¹ е достигната 50% конверсия при 430°C (*публикация 21*). Тази висока активност е резултат от

стабилизирането PdO клъстери (които се смятат за активни центрове за окисление на метан) в резултат на силното им взаимодействие с Mn_2O_3 . Поради големият си капацитет за съхранение на кислород, Mn_2O_3 играе ролята на резервоар на кислород, който се подава към паладия, поддържайки го в окислено състояние. Кинетичните модели, показваха, че най-вероятният механизъм на окисление на метан в присъствие на чистият оксид е Елей – Ридел. Добавянето на паладий към Mn_2O_3 променя механизма на реакцията на Марс - ван Кревелен.

При каталитичните тестове в реакцията на окисление на CO, редът на активност при T_{50} на посочените по-горе катализатори е следният: $Pd/Mn_2O_3 \cong Pd/Fe_2O_3 > Pd/Co_3O_4$ (*публикации 10, 11*). Високата активност на първите два образеца се обяснява със способността на железния оксид и мангановият оксид, разположени в непосредствена близост до паладий, да осигурят места за адсорбция на активен кислород, който впоследствие да реагира с молекули CO, адсорбирани върху съседен Pd атом.

Както е известно, инфрачервената спектроскопия е мощен и широко използван метод в катализа за изследване на повърхностни явления. Съществените предимства на метода са, че с него могат да се проследят и най-малките изменения във взаимодействието адсорбент-адсорбат, а също така да се работи в експериментални условия близки до тези на реалния катализ. Посредством използването на т. нар. молекули сонди, които реагират с повърхността и спектралните им характеристики са резултат от адсорбцията, може да се получи директна информация относно типа, свойствата, концентрацията и т.н. на активните места. Най-широко използваната молекула сонда е CO. Едновременно с това въглеродният оксид е реагент в редица важни за промишлеността процеси, като напр. синтез на въглеводороди, окисление на CO с цел очистване на отпадните газове. В случая когато въглеродният оксид е едновременно и реагент и молекула сонда, инфрачервената спектроскопия *in situ* е уникален метод, който може да даде едновременно информация за състоянието на каталитичната повърхност и механизма на реакцията.

При проведеното изследване с *in situ* дифузно-отражателна инфрачервената спектроскопия е получена следната информация относно типа на активните центрове и механизма на реакцията на окисление на CO върху Pd /MeOx:

В зависимост от вида на носителя, се образуват различни форми на адсорбция на CO:

- За Pd/Fe_2O_3 е установено образуването на мостово адсорбиран CO върху Pd^0 (с характеристична ивица при 1984 cm^{-1}) и линейно адсорбиран CO върху Pd^{1+} (при 2124 cm^{-1}) и Pd^0 (при 2089 cm^{-1}) (*публикация 10*);
- При образеца Pd/Co_3O_4 (*публикация 11*) е наблюдавано образуването на повече видове адсорбционни форми: едноцентрово адсорбиран CO върху повърхността на метален паладий ($CO-Pd^0$) с характеристична ивица на поглъщане при 2086 cm^{-1} ; едноцентрово адсорбиран CO върху Pd^{2+} и Pd^{1+} с характеристична ивица на поглъщане съответно при 2154 cm^{-1} и 2125 cm^{-1} . Предположено е образуването на едноцентрово адсорбиран CO върху метални атоми с частичен положителен заряд ($CO-Pd^{\delta+}$) с характеристична ивица на поглъщане при $2103-2105\text{ cm}^{-1}$. Установен е и мостово адсорбиран CO характеристична ивица на поглъщане при 1996 cm^{-1} . Определена е термичната стабилност и реактивоспособност по отношение на кислорода на отделните адсорбционни форми. Най-ниска е стабилността и най-реактивоспособни по отношение на кислорода са линейно адсорбираните форми. При образец Pd/Fe_2O_3 , най-стабилна и слабо реактивоспособна е мостово свързаната карбонилна (Pd^0_2-CO) форма.

Получена е информация относно някои страни на механизма на окисление на CO върху Pd/MeOx. Предполага се, че един от вероятните механизми на окислението на CO при температури до 100 °C за катализатори Pd/Fe₂O₃ и до 150°C за Pd/Co₃O₄, е механизмът на Лангмюир-Хиншелвуд, включващ линейно и мостово свързани с паладия молекули CO.

Същественото влияние на оксида, използван като носител, върху структурата на нанесените паладиеви частици е показано посредством квантово химично моделиране (*публикация 25*).

Катализатори на основата на Pt за окисление на CO и пълно изгаряне на ЛОС (публикации 4, 14, 18)

Изследвано е влиянието на метода на внасяне на титана върху активността и стабилността на катализатори на основата на платина, нанесена върху модифициран с титан SBA-15 (*публикация 4*) и KIT-6 (*публикация 18*).

Данните от физико-химичното охарактеризиране, показва запазване на подредената мезопореста структура с изключение на образеца с високо съдържание на титан-30 % Ti (*публикация 4*). Беше установено, че състояние на платината в модифицирания с титан SBA-15 силно зависи от метода на внасяне на титана. Когато титана е внесен директно в синтезния гел, в крайния продукт той е под формата на добре изкристализирал анатас и рутил. След нанасянето на платина върху този образец и следващо калциниране на повърхността се формират фино дисперсни частици от метална платина и Pt₂O. Модифицирането на чистия мезопорест SBA-15 с титан посредством импрегниране, води до получаването на TiO₂, който силно взаимодейства с мезопорестия SBA-15. Следващото нанасяне на платина, води до формирането на частици от метална платина със среден размер 40 nm. Като тестови реакции са използвани окислението на CO, *n*-хексан и метан. Висока каталитична активност в реакцията на пълно окисление на хексан и CO е установена за образци в които титана е внесен посредством импрегниране (Pt-*i*-Ti-SBA-15-Ox). Известно е, че пълното окисление на въглеводороди върху платинов катализатори е структурно чувствителна реакция и с увеличаване размера на частиците се повишава активността на катализатора.

Активността на образците в окислението на *n*-хексан намалява с времето. Намаляването на каталитичната активност не може да се свърже единствено със синтероване на частиците Pt. Увеличение на средния размер на платиновите частици се наблюдава само при образеца с 10% титан. Няма промяна в средния размер на частиците при останалите катализатори. Общо прието е че, частици метална Pt са активни центрове за окисление на въглеводороди. Наблюдава се увеличаване на съотношението Pt⁺/Pt⁰ в използваните катализатори, поради което може да се счита, че образуването на платинов оксид по време на реакцията може да е причина за намаляване на активността с времето.

Наблюдавано бе особено интересно поведение на образците при подаване на водни пари в газова фаза, изразяващо се в повишаване на каталитичната активност, по-ясно изразена при импрегнираните проби (в повечето известни случаи водата има инхибиращо действие). Подобно явление е наблюдавано и от други автори и може да бъде обект на последващо по-задълбочено изследване за ролята на водните пари.

При Ti-KIT-6 мезопорести материали модифицирани с различно съдържание на TiO₂ (5%, 10%, 30%), титанът е внесен директно в синтезния гел (*публикация 18*). След получаването им, допълнително са нанесени Ce и Pt. Установено беше присъствие едновременно и на двете фази титановият оксид -рутил и анатас, като размера на

оксидните частици се увеличава с нарастване на количеството титан. Елементите Ti, Ce и Pt са равномерно разпределени по повърхността, като титанът присъства под формата на Ti^{4+} , церият-Ce $^{4+}$, а за платината са характерни Pt 0 и Pt $^{2+}$.

Установен е следният ред на каталитична активност в реакцията на окисление на CO: СТ30К6 < СРТ30К6 ≤ РТ30К6 < РТ5К6 (С-Ce, Т-Ti, К- КИТ-6). Най-активният катализатор в окислението на CO е РТ5К6, в който Pt е под формата на по-големи метални частици, а TiO $_2$ е фино диспергиран. В литературата съществува мнение, че съотношението Pt/PtOx е фактор за активността на нанесени платинови катализатори. Ние отдаваме високата каталитична активност на образеца РТ5К6 на едновременното присъствие на Pt 0 и Pt $^{2+}$ на повърхността на този образец.

ИЧ спектроскопия на адсорбиран CO беше използвана, за да се получи представа за някои страни на механизма на реакцията на окисление на CO. Разграничени са няколко форми на адсорбиран CO върху образеца РТ5К6 (най-активен в посочената реакция). При адсорбция от смес CO и азот, се наблюдават две припокриващи се ивици – 2090 и 2078 cm $^{-1}$, отнесени към едноцентрово адсорбиран CO върху метална платина. Съгласно литературни данни, наличието на две ивици в тази честотна област, най-вероятно се дължат на бимодално разпределение на платиновите частици на повърхността на образеца. Установи се, че линейно адсорбираният CO върху Pt 0 е устойчива в поток от CO+O $_2$ +N $_2$ до 250 °C. На основата на тези наблюдения е предположено, че един от вероятните механизми на реакцията на окисление на CO при температури до 250 °C е този на Ленгмюир-Хишелуд, включващ линейно свързани с платината молекули на въглеродния оксид.

Изследвано е каталитичното поведение в реакция на окисление на CO след окислителна и след редукиционна обработка на наноразмерен Fe $_2$ O $_3$ със или без добавена платина (*публикация 14*). Модифицирането на железният оксид с платина силно повишава активността. Причината за тази висока активност е формирането на фино дисперсни Pt частици силно взаимодействащи с Fe $_2$ O $_3$, което позволява пренос на активен кислород към молекулите CO, адсорбирани на платиновите места, разположени в непосредствена близост до Fe $_2$ O $_3$. Намалването на активността на образеца Pt/Fe $_2$ O $_3$ след редукиционна обработка се приписва на частичното блокиране на Pt от железен оксид. При адсорбция на CO от смес CO +O $_2$ +N $_2$ бе установено формирането на линейни монокарбонили върху Pt 0 (ивица 2094 cm $^{-1}$) и Pt $^{2+}$ (ивица 2120 cm $^{-1}$) центрове при катализатор. Двете ивици са изключително нестабилни и силно реактоспособни.

Катализатори за фино очистване на богати на водород смеси от CO (публикации 5, 13, 20, 22).

Водородът, който се използва като гориво във водородната горивна клетка с протон-обменна мембрана (ПОМГК, PEMFCs), се получава чрез паров риформинг на въглеводороди, последван от конверсия на CO с водна пара. Конверсията на въглероден оксид с водна пара увеличава концентрацията на водород в сместа и намалява количеството на CO до около 0.5–1%. Анодът на ПОМГК обикновено е катализатор Pt/C, който работи при ниска температура (около 80°C) и при тези концентрации на CO бързо се дезактивира. Това налага намаляване на концентрацията на CO до стойности под 10 ppm. В сравнение с останалите методи за редукиция на CO, като мембранно разделяне и метанирани, селективното окисление на CO (PROX процес) е сравнително прост и ефикасен метод, тъй като се провежда при ниски температури и атмосферно налягане

Катализаторите за PROX процес трябва да отговарят на следните изисквания: висока конверсия по отношение на окислението на CO (около 99.9%), за да се достигнат стойности на CO под 10 ppm в горивната смес; работа в широк температурен интервал (50–150°C) и стабилност по отношение на присъствието на CO₂ и H₂O. Катализаторите за този процес са на основата на благородни метали (Pt, Rh, и Ru със или без промотори), нанесени на различни носители, а работната температура е в интервала 130–200°C. Най-широко изследвани са платиновите катализатори с високото съдържанието на благороден метал (2–6%), което води до значително оскъпяване на процеса. Поради изтъкнатите по-горе причини, се налага търсенето на каталитични системи, които работят при по-ниски температури, при които благородният метал е заменен с икономически по-изгоден компонент. Литературните данни показват, че металите от IB група, нанесени на подходящи носители са подходящи катализатори за PROX процес. Нанесени фино-дисперсни златни катализатори, показват висока активност в реакцията на окисление на CO при ниски температури. През последните години значително внимание се отделя на смесени оксидни системи на основата на мед и церий, които показват постоянна активност и висока селективност по отношение на окисление на CO в широк температурен интервал. Среброто, другият представител на IB групата, е много слабо изследван като катализатор за PROX процеса, въпреки, че сребърните катализатори са високо активни в някои реакции за парциално окисление, като например окисление на етилен и синтез на формалдехид.

Получени са сребърни катализатори посредством импрегниране на различни носители (SiO₂, CeO₂ и MnO₂) с воден разтвор на AgNO₃ (публикация 22). Установено е, че образеца с най-висока активност в реакция на селективно окисление на CO в богати на водород смеси е катализатора Ag/SiO₂, предварително обработен в чист кислород. При изследване с *in situ* дифузно-отражателна инфрачервена спектроскопия на адсорбиран CO при стайна температура върху 10Ag/SiO₂, е наблюдавана ивица за линейно адсорбиран CO върху метално сребро (CO-Ag⁰). До този момент само в две публикации са намерени данни за формирането на такъв тип адсорбционна форма при T_{ст} върху сребърни катализатори с носител Al₂O₃. Широко разпространеното мнение в литературата е, че въглеродния оксид взаимодейства слабо с металното сребро и ивици в ИЧ спектъра на адсорбиран CO върху метално Ag се наблюдават само при ниски температури (под 70 K). Предположено е, че предварителната обработка в кислород при 450°C води до преструктуриране на повърхността на среброто, и съответно до възникването на места, които са подходящи за образуването на линейно адсорбиран CO. След 20 ч. при стайна температура в сместа CO + N₂, ивицата за CO-Ag⁰ намалява и заедно с това се появява ивица, дължаща се на образуването на CO₂, което демонстрира взаимодействие между адсорбиран CO и под повърхностния кислород, формиран в следствие на предварителната обработка в O₂. Предположено е, че използването на окислителна предварителна обработка води до образуване на повърхностни и подповърхностни кислородни форми и преструктуриране на повърхността на сребърните частици, което значително увеличава активността на катализатора в изследваната реакция.

Изследвани са серия от наноразмерни нанесени върху активен въглен Fe, Pt и Fe-Pt катализаторни образци в реакция на селективно окисление на CO в богати на водород смеси (публикация 5). Синтезираните образци се характеризират с висока дисперсност на нанесени фази и формиране на различни по вид активни центрове. Установено е, че каталитичното поведение на изследваните материали, зависи от техния фазов състав и дисперсност. По-ниска активност на двукомпонентни Pt-Fe образци в сравнение с тази на

еднокомпонентния Pt катализатор, се обяснява с увеличаването на повърхностния кислород в резултат на преобладаване на железен оксид на повърхността на катализатора, водеща до увеличаване в селективност към H_2 окислението.

В реакция на селективно окисление на CO в богати на водород смеси са изследвани и ферити, нанесени на активен въглен. $CuFe_2O_4/ACP$, $MnFe_2O_4/ACP$, $ZnFe_2O_4/ACP$ (публикация 20). Тези материали показаха изключително ниска активност.

В публикация 13 са представени данни от изследванията монокомпонентни и двукомпонентни Co-Mn катализатори с различно молно отношение Co/Mn, нанесени върху носител силициев оксид посредством утаяване с NH_4OH . Високата каталитична активност в PROX процеса, установена при монокомпонентния кобалтов катализатор се отдава на едновременното присъствие на фаза от Co_3O_4 на повърхността и наличието на Co^{2+} йони от кобалтовият силикат. Смята се, че Co^{2+} йони са центрове за адсорбция на кислород и съответно формиране на активни кислородни частици.