



**ИНСТИТУТ ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ
С ЦЕНТЪР ПО ФИТОХИМИЯ**

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ



А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен „Доктор”

Професионално направление 4.2. „Химически науки“

Научна специалност: „Нефтохимия и нефтохимичен синтез“

**Разработване на нови металооксидни катализатори с
приложение в алтернативните енергийни източници и
екологията**

Александра Атанасова Милева

Научен ръководител:

проф. дн Таня Цончева

Научен консултант:

Доц. д-р Даниела Панева

София, 2020г.

Дисертационната работа съдържа 300 страници. Включва 96 фигури, 35 таблици и 11 схеми. Библиографията обхваща 742 заглавия. Резултатите са публикувани в 13 научни статии.

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от обединено научно звено на колоквиум “Функционални материали, компютърно моделиране и технологии” (лаб. “Органични реакции върху микропорести материали“) при ИОХЦФ, БАН на 28.10.2020 г. Докторантът е зачислен на редовна докторантура по специалността „Нефтохимия и нефтохимичен синтез“ към Институт по Органична Химия с Център по Фитохимия при БАН.

Изследванията по дисертационната работа са извършени в лаб. “Органични реакции върху микропорести материали” – ИОХЦФ, БАН.

Защитата на дисертационната работа ще се състои на отч. в на заседание на научното жури в състав:

1. Проф. дн. Таня Цончева, ИОХЦФ-БАН
2. Проф. д-р Александр Елиас, ИК-БАН
3. Проф. д-р Антон Найденов, ИОНХ–БАН
4. Доц. д-р Йорданка Каракирова, ИК-БАН
5. Проф. д-р Татяна Табакова, ИК-БАН

Резерви:

1. Проф. д-р Деница Панталеева, ИОХЦФ-БАН
2. Проф. д-р Михаил Михайлов, ИОНХ-БАН

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОХЦФ, БАН.

ВЪВЕДЕНИЕ

Нарасналото потребление на горива за индустрията, бита и двигателите с вътрешно горене от една страна, както и трайната тенденция на изчерпване на традиционните източници за тяхното получаване, все по-осезаемо поставя въпросът за търсенето на нови източници на енергия. Тази тенденция е и тясно свързана с повишаващите се изисквания за опазване на околната среда. Водородът се счита за най-ефективния и чист носител на енергия, но широкото му използване, особено в двигателите с вътрешно горене, до голяма степен е ограничено поради трудностите, възникващи при неговото съхранение. Напоследък се утвърждава тенденцията за използването на различни съединения в качеството на „резервоар“ на водород, който може лесно да се съхранява и пренася, както и да освобождава водорода в случай на нужда.

Метанолът е едно от най-предпочитаните химични съединения за съхранение на водород, тъй като той може лесно да се получава по добре утвърдени технологии, включително и от алтернативни суровини, напр. CO₂, биомаса или всеки отпадък, който може да се превърне в синтез газ, не съдържа сяра и притежава високо H/ C съотношение. Познати са редица методи за получаване на водород от метанол, между които, директно разлагане, паров риформинг, частично окисление или окислителен паров риформинг. Сред които, разлагането на метанол се признава като най-прост и ефикасен метод поради липсата на допълнителни реагенти, като водна пара, и поради възможността за възстановяване на необходимата топлина чрез изгаряне на отделения CO като страничен продукт. Въпреки това, прилагането на този процес, особено в мобилни и преносими енергийни инсталации изисква разработването на ефективни и сравнително евтини катализатори, които да осигуряват висока каталитична активност, стабилност и селективност в разлагането на метанола до водород, работещи и при сравнително ниски температури. Това налага търсенето на подходящи носители и активна фаза, както и прилагането на нови методи на синтез. Понастоящем се наблюдава постоянно нарастващ интерес към заместване на катализаторите на основата на благородни метали с оксиди на преходните метали поради по-ниската им цена, висока термична стабилност, реуглируеми киселинно-основни свойства, лесната редуцируемост и висок капацитет за съхранение на кислород. Установено е, че тяхната каталитична и икономическа ефективност може да бъде значително подобрена, ако се използват в наноразмерно състояние. Подходящ подход за получаването и стабилизирането на наноразмерни металооксидни частици е тяхното отлагане върху различни порести носители. Като подход за подобряване на каталитичните свойства на материалите се счита и изграждането на многокомпонентните металооксидни системи.

Напоследък, активните въглени се считат за едни от най-перспективните носители за получаването на катализатори, което се обуславя от тяхната висока специфична повърхност, добре развита пореста структура и способност активно да участват във формирането на активната фаза

чрез редуционните си свойства и разнообразни повърхностни киселинни и базични функционални групи. Днес са познати редица подходи за тяхното получаване, които позволяват фин контрол както на текстурата, така и на повърхностните свойства на активния въглен. Напоследък, интензивно се работи върху снижаване на неговата цена с оглед разширяване на областите на приложение, което насочва вниманието към усъвършенстване на технологиите за получаване на активен въглен и използването на алтернативни прекурсори, включително отпадъчни суровини, каквито са биомаса, нискокалорични въглища и др.

ЦЕЛИ И ОСНОВНИ ЗАДАЧИ

Цел на настоящото изследване е разработването на високо ефективни катализатори за разлагане на метанол, с оглед използването му като алтернативно гориво, на основата на наноразмерни преходни метални оксиди (TiO_2 , CeO_2 , CuO) и техни композити, както и да се проучи възможността за използване на активен въглен, получен от отпадъчни суровини (биомаса, полиолефинов восък и отработени моторни масла) като носител на моно- и би-компонентни Fe, Zn оксидни катализатори. Изследването е обосновано от основните приоритети на ЕС и нашата страна в търсенето на алтернативни, ефективни и екологично чисти енергийни източници и оползотворяването на отпадни материали с цел опазване на околната среда. С оглед получаването на материали с контролируеми каталитични свойства, специално внимание е отделено на оптимизирането на състава на материалите и метода на техния синтез. Изследвано е формирането на активните центрове и механизма на процеса върху тях, като за това е използван комплекс от съвременни физикохимични техники (нискотемпературна адсорбция на азот, прахова рентгенова дифракция (XRD), дифузионно-отражателна ултравиолетова спектроскопия (UV-Vis), инфрачервена спектроскопия (FTIR), инфрачервена спектроскопия на адсорбиран пиридин, раманова спектроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), мьосбауерова спектроскопия, сканираща електронна микроскопия (SEM), трансмисионна електронна микроскопия с висока резолюция (HRTEM), температурно-програмирана редукция с водород (ТПР)). За постигане на поставената цел са решавани следните конкретни задачи:

1. Синтез, характеризирани и каталитични свойства на моно- и бикомпонентни церий-титан оксидни нанокомпозити, получени чрез хидротермален синтез. Определяне на ефекта от фазовия състав и температурата на хидротермалната обработка върху текстурните, структурни, повърхностни и редокс свойства и каталитично поведение на получените материали. Изясняване на природата на активните центрове и механизма на каталитичното разлагане на метанол върху тях.

2. Синтез и характеризирани на моно- и бикомпонентни церий-титан оксидни нанокомпозити, получени чрез метод на хомогенно утаяване с урея при вариране на съотношението Ce / Ti.

Определяне на връзката между фазовия състав, текстурата и повърхностните свойства на получените материали и тяхното каталитично поведение. Изясняване на възможностите за контрол на свойствата на Ce-Ti оксидни композити чрез метода на получаване.

3. Изясняване на влиянието на съотношението Ce/Ti в би-компонентните Ce-Ti- оксидни носители и използваната процедура за модифицирането им с меден оксид върху каталитичното поведение на тройните Ce-Ti-Cu оксидни композити в разлагане на метанол. Изясняване на природата на каталитично активните центрове и проследяване на поведението на катализаторите в окислително-редукционна реакционна среда.

4. Синтез и характеризиране на TiO_2-ZrO_2 смесени мезопорести оксиди с различен състав. Изясняване на ефекта от процедурата за получаване върху структурата, текстурата, морфологията, повърхностните и редукционните свойства на получените материали и каталитичното им поведение в разлагане на метанол. Изясняване на природата на активните центрове и механизма на разлагане на метанол върху тях.

5. Получаване на активни въглени на основата на костилки от праскови и тяхното модифициране с Fe и/или Zn оксиди. Изясняване на влиянието на различните характеристики на активния въглен (текстура и повърхностна функционалност) върху образуването на каталитично активната фаза.

6. Изследване на ефекта на носителя активен въглен, получен от различни прекурсори (биомаса и полиолефинов восък) върху образуването на бинарни желязо и цинк оксидни материали.

7. Получаване на висококачествени активни въглени от отработени моторни масла и изследване на техния потенциал като носител за катализатори за разлагане на метанол.

8. Изясняване на ролята на металния йон в нанесени върху активен въглен на основата на отпадъчна биомаса MFe_2O_4 ($CuFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ и $ZnFe_2O_4$) шпинелни ферити върху тяхното каталитично поведение.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

1. CeO_2-TiO_2 нанокompозити

1.1. Ce-Ti композити, получени чрез хидротермален синтез: Ефект на състава и температурата на хидротермалната обработка

За целта на настоящето изследване са получени серия Ce-Ti композити, чрез хидротермален (HT) синтез, означени като xCe_yTi_t , в които x/y е молното отношение Ce/Ti, а t е температурата на хидротермалната обработка.

- Данните от XRD показват присъствие на анатазна фаза и кубична флуоритна структура на CeO_2 , съответно за TiO_2_{373} и CeO_2_{373} .
- При $2Ce_8Ti_{373}$ се регистрира само анатазна фаза. Отсъствието на друга кристална фаза, както и наблюдаваната по-висока дисперсност на TiO_2 свидетелстват за формирането на

Таблица 1. Данни от нискотемпературната физисорбция на азот: специфична повърхност (БЕТ), общ обем на порите (V_t), среден диаметър на порите (D) и теоретична $BET_{теор.}$, изчислена при допускане, че образците се разглеждат като механична смес от индивидуални оксиди.

Образец	БЕТ m^2g^{-1}	V_t cm^3g^{-1}	D, nm	$BET_{теор.}$
TiO ₂ _373	85	0.29	9	
2Ce8Ti_373	166	0.62	12	77
2Ce8Ti_413	127	0.58	15	
5Ce5Ti_373	99	0.45	13	65
5Ce5Ti_413	91	0.42	14	
8Ce2Ti_373	55	0.30	15	54
8Ce2Ti_413	58	0.31	21	
CeO ₂ _373	46	0.26	32	

рефлекси. Слабото намаляване на параметрите на решетката може да бъде доказателство за образуването на Ce-O-Ti интерфейсен слой чрез включване на по-малки Ti^{4+} йони в CeO₂. Очевидно този слой стабилизира високо дисперсни TiO₂ частици, които служат като ядра за отлагане на CeO₂ фаза и този ефект е по-ясно изразен с увеличаване на съдържанието на Ce. Нискотемпературната физисорбция на азот показва, че получените изотерми са от IV тип, което е типично за материали с мезопореста текстура. Специфичната повърхност по БЕТ и средният обем на порите (Табл. 1) нарастват около два пъти с добавяне на малко количество цериев оксид към TiO₂ (2Ce8Ti_373), в резултат на стабилизиране на високо дисперсни CeO₂ частици върху повърхността на TiO₂. Тези ефекти са по-слабо изразени с нарастване на съотношението Ce/Ti и t.

Таблица 2. Общо количество на адсорбиран пиридин при 373 К за различните церий-титан оксидни образци.

Образец	Люисови центрове, $mmolPy/g$	Брьонстедови центрове, $mmolPy/g$	Общо, $mmolPy/g$	$mmolPy/m^2*10^{-3}$
CeO ₂ _373	0.011	0.017	0.028	0.61
8Ce2Ti_373	0.047	0.000	0.047	0.85
5Ce5Ti_373	0.078	0.000	0.078	0.79
2Ce8Ti_373	0.104	0.000	0.104	0.62
TiO ₂ _373	0.224	0.000	0.224	2.63

Данните от FTIR на адсорбиран пиридин (Табл.2) показват, че монокомпонентният TiO₂_373 притежава най-висока Люисова киселинност, докато CeO₂_373 се характеризира с ниска киселинност и почти равномерно разпределение на Люисовите и Брьонстедовите киселинни центрове. Всички бикомпонентни материали показват предимно Люисова киселинност. Общата им

цериевооксидни наноструктури, свързани с кислородните ваканции в TiO₂, което потиска агломерацията на металните оксиди. Повишаването на t (2Ce8Ti_413) води до образуването на по-грубодисперсна анатазна фаза, вероятно поради намаляване на броя на кислородните ваканции на силно хидроксилираната повърхност на TiO₂.

- За пробите с по-високо съдържание на церий (5Ce5Ti, 8Ce2Ti), независимо от t са регистрирани само типичните за CeO₂

киселинност значително надвишава киселинността на чистия CeO_2 _373 и се дължи на по-високата им специфична повърхност, но е по-ниска по-ниска от тази на TiO_2 _373.

Таблица 3. Данни от XPS анализ.

Образец	C	O	Ti	Ce	Ti 2p3/2			Ce 3d	
					TiO_2	Ti_2O_3	Ti_3O_5	Ce^{3+}	Ce^{4+}
TiO_2 _373	3.5	67.6	28.9	0.0	95.2	4.8			
CeO_2 _373	0.0	67.3		32.7				4.4	95.6
$8\text{Ce}_2\text{Ti}$ _373	4.7	65.3	6.8	23.1	36.3	14.8	48.9	8.5	91.5

голяма за $8\text{Ce}_2\text{Ti}$ _373 (16%), в сравнение с TiO_2 _373 (3%) и CeO_2 _373 (14%), което ясно показва, че близкият контакт между оксидите в бикомпонентните системи води до формирането на кислородни ваканции и генериране на Ce^{3+} и Ti^{3+} йони, води до намаляване на броя на Брьонстедовите киселинни центрове и генериране на нови Люисови киселинни центрове в решетката на CeO_2 . Сложното наслагване на текстурни, структурни, повърхностни и редокс

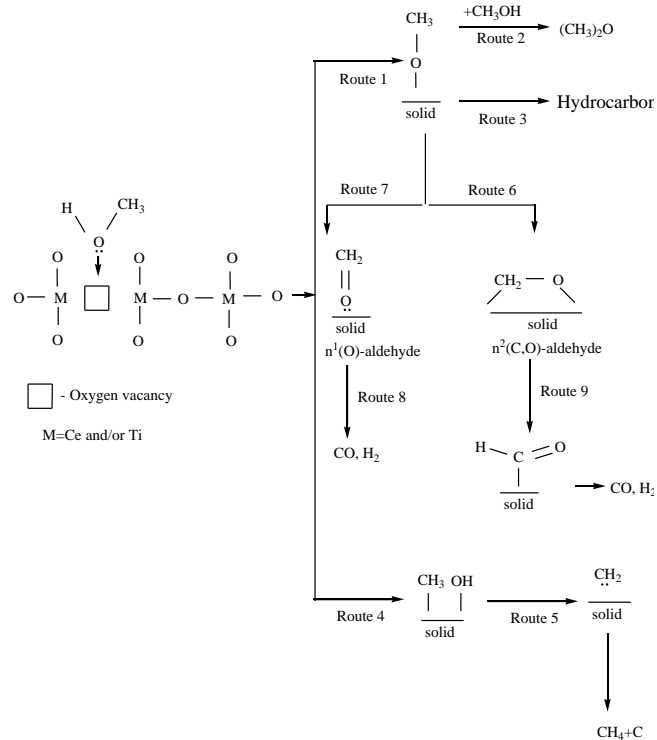


Схема 1. Възможни реакционни пътища в разлагане на метанол върху различни активни центрове в титан и цериеви материали.

предположение е добре илюстрирано с наблюдаваната най-ниска каталитична активност на TiO_2 . Освен това, при силно кисели катализатори като TiO_2 , повърхностните метокси групи действат като метилиращи агенти, които могат да реагират с метанола (Схема 1, път 2), и да образуват диметиллов етер (Табл. 4). Освен това, при по-високи температури може да настъпи дисоциация на

С цел да се изясни окислителното състояние и повърхностното разпределение на различни йони в металооксидните композити (Табл.3) е използвана XPS спектроскопия. Относителната част на хемосорбирания кислород е по-

ефекти, породени от специфичното взаимодействие между TiO_2 и CeO_2 , води до отсъствие на ясна зависимост между каталитичното поведение на образците и техния състав.

Предполагаме, че първоначалната адсорбция на метанола върху катализаторите се осъществява чрез свързване на свободна двойка електрони от кислорода на Люисовите киселинни центрове (Схема 1). Кислородните атоми от металооксидната решетка осигуряват отделяне на протон от хидроксилната група на адсорбираната молекула метанол, което води до образуването на метоксид (Схема 1, път 1). Вероятно, този процес се затруднява, когато кислородът в металооксидната решетка е свързан с по-силно електроотрицателен метал, какъвто е Ti . Това

C-H връзката в метиловата група (Схема 1, път 3), водеща до образуване на въглеводороди, което е добре изразено за TiO_2 _373 (Табл. 4). В присъствието на Брьонстеови киселинни центрове, както е в случая на CeO_2 (Табл. 2) може да настъпи разкъсване на C-O връзката в метанолната молекула (Схема 1, път 4) с образуването на повърхностни метилови и хидроксилни групи.

Таблица 4. Температура за достигане на 30% конверсия ($T_{30\%}$), специфичн активност SA (отнесена за единица специфична повърхост по БЕТ, $T=700$ K), експериментална към теоретична конверсия $Exp/Theor$ (ако образците се разглеждат като механична смес) при 700 K и селективност до различни продукти при 30 % конверсия на метанол.

Образец	$T_{30\%}$, K	SA, mol.m ⁻²	Експ./ Теор.	Селективност, %				
				CO ₂	CH ₄	DME	C ₂ -C ₃	CO
CeO_2 _373	730	0.43		0	41	0	0	59
8Ce2Ti_373	699	0.58	1.45	0	47	10	3	40
5Ce5Ti_373	685	0.37	1.48	0	28	27	3	42
2Ce8Ti_373	673	0.28	1.64	0	15	13	0	72
TiO_2 _373	662	0.37		1	0	50	17	32

Наблюдаваната висока селективност до метан върху CeO_2 и всички бикомпонентни материали (Табл. 4), показва че този процес се улеснява от едновременното присъствие на силни основни и Люисови киселинни центрове. Образуването на метан вероятно се дължи на по-нататъшното разлагане на повърхностните метилови групи до карбениеви йони (Схема 1, път 5). Отцепването на α -H от повърхностните метоксидни групи с участието на основни кислородни йони на твърдото вещество осигурява образуването на алдехиди. Те могат да бъдат свързани към повърхността или чрез O и C атом през карбонилна π^* орбитала ($\eta^2(C,O)$ конфигурация) (Схема 1, път 6) или чрез орбитала на свободна кислородна двойка ($\eta^1(O)$ конфигурация) (Схема 1, път 7). Очевидно е, че промените в повърхностните електронни свойства на катализатора могат лесно да контролират образуването на различни алдехидни междинни продукти. Изглежда, че Люисовите киселинни центрове, чиято повърхностна концентрация е най-висока за TiO_2 , улеснява $\eta^2(C,O)$ конфигурацията. Алдехидните междинни съединения могат да се трансформират в ацилно междинно съединение чрез отцепване на водород (Схема 1, път 9), което допълнително се разлага до CO и H₂. Трябва да се отбележи, че $\eta^2(C,O)$ конфигурацията може да се стабилизира на повърхността в по-голяма степен от $\eta^1(O)$ конфигурацията, което води до десорбция на последните при по-ниски температури, комбинирано с разлагане до CO и H₂ (Схема 1, път 8). Очевидно това контролира селективността на каталитичния процес и промотира образуването на CO в голяма степен за образците с по-ниска Люисова киселинност, като CeO_2 и 2Ce8Ti_373 (Табл. 2 и 4). Всички синтезирани образци притежават значително по-ниска каталитична активност

в сравнение с търговския Cu-съдържащ катализатор и подобно на него, показват ясно изразена тенденция към дезактивиране.

1.2. CeO₂ и TiO₂, получени чрез хомогенна хидролиза с урея: Ефект на съотношението Ce/Ti.

С оглед контролиране на свойствата на Ce-Ti оксиди чрез метода на получаване, за първи път е получена серия от материали чрез хомогенно утаяване с урея (U), в които отношението Ce/Ti се изменя в целия концентрационен интервал (0, 2:8, 1:1, 8:2, 1).

Таблица 5. Данни от азотна физисорбция на моно- и бикомпонентни CeTi материали.

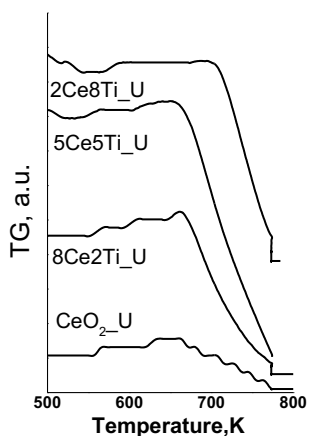
Образец	БЕТ m ² g ⁻¹	Vt cm ³ g ⁻¹	Среден диаметър на порите, nm	SA, MD mol.m ⁻²
TiO ₂ _U	97	0,19	5,91	0,54
2Ce8Ti_U	146	0,36	7,98	0,36
5Ce5Ti_U	117	0,30	9,05	0,53
8Ce2Ti_U	107	0,21	3,23	0,60
CeO ₂ _U	76	0,07	3,80	0,60

Данните от азотната физисорбция показват, че всички образци са с добре изградена мезопореста структура.

Добавянето на CeO₂ към TiO₂ води до повишаване на специфичната повърхност и обема на порите като тези ефекти са най-силно изразени за образец 2Ce8Ti_U (Табл.5). Данните от XRD показват

*БЕТ-специфична повърхност; Vt –обем на порите;; *SA-специфична каталитична активност (600K)

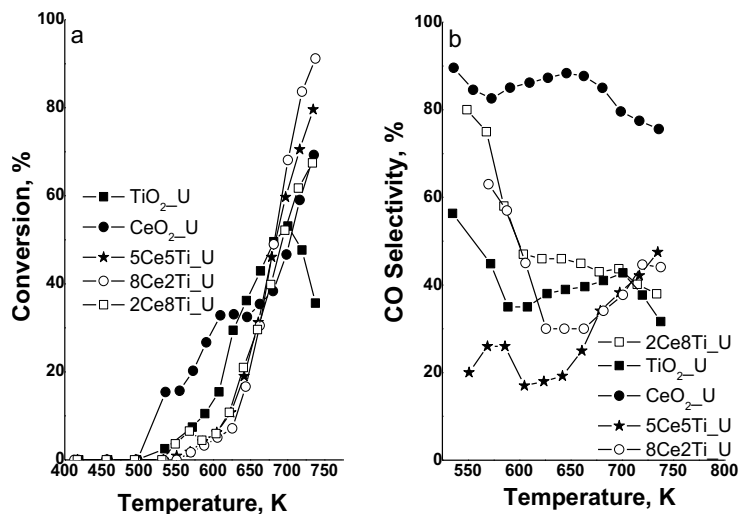
присъствие на кристален анатаз и стенно центрирана кубична флуоритна фаза, съответно в TiO₂_U и CeO₂_U. За 2Ce8Ti_U се регистрира само анатазна фаза с по-високата дисперсност, в сравнение с TiO₂_U . За пробите с по-високо съдържание на церий, са регистрирани само характеристичните за CeO₂ рефлекси. Наблюдаваното слабо понижение на параметрите на решетката за бикомпонентните материали в сравнение с индивидуалния CeO₂_U, доказва замесване на Ce⁴⁺ йони с по-малки Ti⁴⁺ йони.



Фигура 1. ТПР-ТГ профили на Ce-Ti материали.

ясно показват наличието на взаимодействие между различните металооксидни частици в бикомпонентните материали, което води до формирането на по-лесно редуцируеми и финодисперсни металооксидни кристали, взаимодействащи с титана. Температурните зависимости на разлагането на метанол са представени на Фиг.2. Разлагането на метанол води до

На Фиг.1 са представени ТПР-ТГ профили. Регистрираната загуба на тегло на чист CeO₂_U до 773 K съответства на около 4% редукция на Ce⁴⁺ до Ce³⁺ йони. Редукционният ефект за 8Ce2Ti_U е значително отместен към по-ниски температури, което е съчетано и с около 10% повишаване на степента на редукция. Повишаването на съдържанието на Ti в образца 5Ce5Ti_U, води до повишаване на редукционната му способност. При 2Ce8Ti_U, обаче, степента на редукция намалява, но тя е по-висока от тази на чистия CeO₂_U. Така, ТПР резултатите



Фигура 2. Конверсия на метанол (а) и селективност до СО (b) на Ce-Ti материали.

материали, най-висока каталитична активност е регистрирана за CeO₂_U. С оглед да се елиминира ефектът от различията в текстурните характеристики на образците върху каталитичното им поведение, е изчислена специфичната каталитична активност отнесена за единица повърхност (СА) (Табл. 5). С изключение на 2Ce8Ti_U, специфичната активност е много сходна за всички материали, което показва важната роля на подобрената текстура на бинарните катализатори върху каталитичните им свойства.

Сравнявайки церий-титан оксидни композити, получени чрез различни препаративни техники бе установено, че в сравнение с хомогенното утаяване с урея, хидротермалният метод води до образуване на по-хомогенни, с подобрена дисперсност и развита мезопористост материали, но тяхната по-висока степен на дефектност, променя киселинно-базичните им свойства, което предизвиква по-ниска каталитична активност и селективност в разлагане на метанол.

1.3. Мед- церий-титан оксидни нанокompозитни катализатори

Вниманието в настоящето изследване е фокусирано върху влиянието на съотношението Ce/Ti в Ce-Ti- оксидни носители и използваната процедура за модифицирането им с меден оксид чрез „хемосорбция-хидролиза“ (СН) и „импрегниране чрез омокряне“ (WI) върху каталитичното поведение в разлагане на метанол. За по-детайлно изясняване на природата на каталитично активните центрове, като тест реакция е използвана каталитичното окисление на етилацетат.

Съгласно класификацията на IUPAC изотермите на всички мед съдържащи композити са типични за мезопорести материали с приблизително еднакви цилиндрични пори. С повишаване на съдържанието на CeO₂ в носителя, се наблюдава по-широко разпределение по размер на междучастичковите пори. Материалите, получени по СН метода, притежават по-висока специфична повърхност и подобен обем на порите в сравнение с техните WI аналози (Табл. 6).

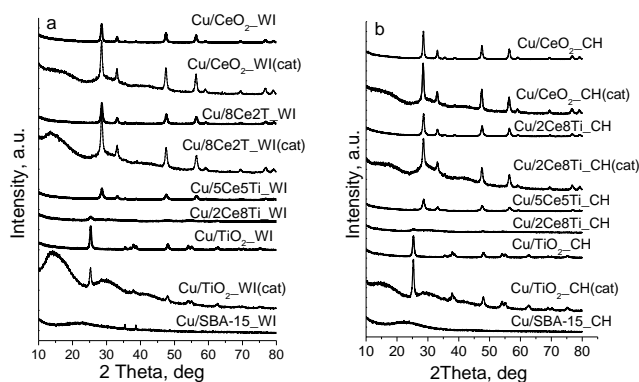
образуване на СО и водород като основни продукти, но се регистрират и CO₂, CH₄, диметилов етер (DME) и C₂-C₃ въглеводороди като странични продукти. Конверсията на метанол обикновено се наблюдава над 500–570 К и достига 70–80% при 750 К. Появата на максимум в конверсията се наблюдава само за TiO₂_U, което ясно показва тенденция към дезактивирането му. Сред изследваните

Таблица 6. Специфична повърхност по BET и общ обем на порите на Ce-Ti оксидните носители и техните медни модификации, получени чрез WI и CH.

Състав на носителя	носители		WI модификации		CH модификации	
	BET	Vt	BET	Vt	BET	Vt
	m ² g ⁻¹	mlg ⁻¹	m ² g ⁻¹	mlg ⁻¹	m ² g ⁻¹	mlg ⁻¹
TiO ₂	85	0.29	40	0.24	66	0.26
2Ce8Ti	166	0.62	102	0.49	117	0.48
5Ce5Ti	99	0.45	69	0.39	76	0.33
8Ce2Ti	55	0.30	38	0.28	44	0.29
CeO ₂	46	0.26	24	0.20	30	0.22

В XRD дифрактограмите на Cu/ TiO₂ и Cu/2Ce8Ti се наблюдават рефлексии, типични за анатаз (Фиг.3). С повишаване на съдържанието на церий в носителите се наблюдават рефлексии, които съответстват на кубична флуоритна фаза. Слабите и нерегулярни промени в параметрите на решетката на носителя след модифициране с мед показва възможност за частично заместване на Ce⁴⁺ (0.97 nm)

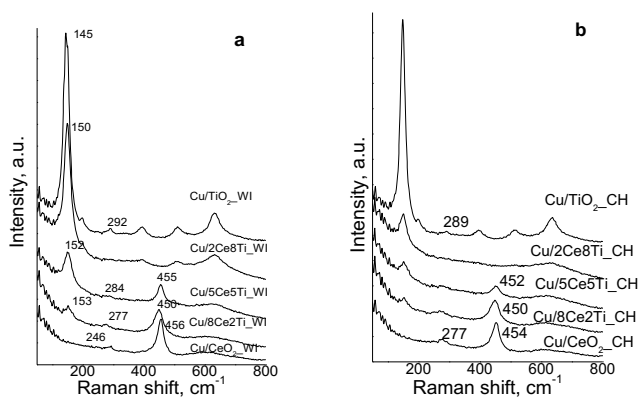
и Ti⁴⁺ (0.64 nm) йони с Cu²⁺ (0.73 nm) или вмъкване на Cu²⁺ йони в обема на решетката. При по-голяма част от образците (Фиг.3) допълнително се наблюдава присъствието на относително големи частици от теноритна фаза. Дисперсността ѝ е по-висока за композитите, получени чрез CH техниката.



Фигура 3. XRD дифрактограми на мед-церий-титан оксидни композити, получени чрез WI (a) и CH (b).

Отсъствието на рефлексии на CuO при двете 2Ce8Ti модификации доказва, че той е фино диспергиран. Като се има предвид особено високата специфична повърхност на този носител, може да се предположи, че „капацитетът на дисперсност“ е строго ограничен. За сравнение, референтният Cu/SBA-15_WI образец показва рефлексии, типични за CuO фаза със среден размер на кристалитите около 42 nm. Липсата на каквито и да е рефлексии за Cu/SBA-15_CH свидетелства за повишаване на дисперсността на CuO фаза чрез прилагането на CH модифициране (Фиг. 3).

На Фиг.4 са представени Раман спектрите на получените композити. Наблюдаваните значителни промени във формата и позицията на основните Раманови ивици за всички модификации предполага наличие на взаимодействие на носителя с нанесените медни частици. Различията в тези ефекти показват формиране на сложен интерфейсен слой, който може да се контролира от състава на пробите и използваната процедура за модификация. Данните от XPS



Фигура 4. Раман спектри на мед-церий-титан оксидни композити, получени чрез импрегниране (a) и „хемосорбция-хидролиза“ (b).

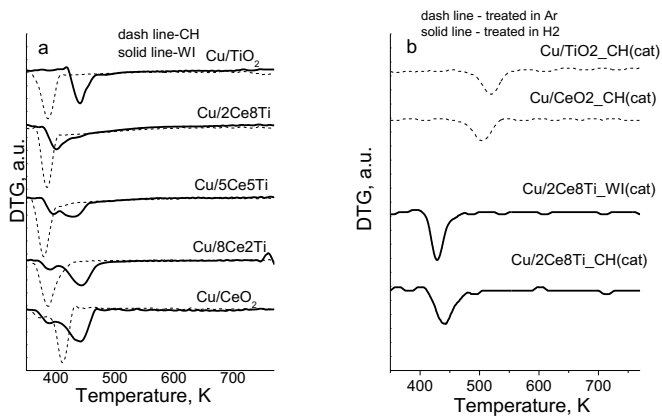
и/или морфологичните им особености. Образуването на значително количество Cu^+ , което обикновено се съпровожда с намаляване на количеството на Ce^{3+} и Ti^{3+} йони, би могло да се дължи на улеснен електронен преход между медните частици и носителя. Очевидно, тези ефекти се контролират от състава на носителя и използваната модифицираща процедура.

Таблица 7. Повърхностен състав на избрани образци, определен чрез XPS анализи.

Образец	Ce	Ce^{3+}	Ce^{4+}	Cu	Cu^+	Cu^{2+}	Ti	Ti^{3+}	Ti^{4+}	O	O/Ti+	Cu/Ti+
	at%	at%	at%	at%	at%	at%	at%	at%	at%	at%	Ce+Cu	Ce
CeO_2	20.5	22.6	77.4							79.5	3.87	
$\text{CuCeO}_2_{\text{WI}}$	27.4	14.9	85.1	9.6	44.4	59.6				63.0	1.70	0.75
$\text{CuCeO}_2_{\text{CH}}$	18.4	10.5	89.5	17.1	18.6	81.4				64.5	1.92	1.01
$5\text{Ce}5\text{Ti}$	13.0	33.3	66.7				17.8	15.4	60.3	69.2	2.25	
$\text{Cu}/5\text{Ce}5\text{Ti}_{\text{WI}}$	10.9	26.4	73.6	8.2	18.9	81.1	14.4	21.8	22.4	66.5	1.98	0.32
$\text{Cu}/5\text{Ce}5\text{Ti}_{\text{CH}}$	8.3	13.4	86.5	16.8	24.4	75.6	11.7	9.7	61.8	63.2	1.72	0.80
TiO_2							33.6	16.8	78.9	66.4	1.98	
$\text{Cu}/\text{TiO}_2_{\text{WI}}$				10.8	27.4	72.6	23.1	13.0	76.8	66.1	1.95	0.47
$\text{Cu}/\text{TiO}_2_{\text{CH}}$				9.7	20.7	79.3	23.7	11.2	83.1	66.6	1.99	0.41

На Фиг.5 са представени ТПР-ДТГ профили за Cu-Ce-Ti оксидни композити в интервала 300-770 К. Регистрираната по-слаба редукция в сравнение с литературните данни за CuO потвърждава резултатите за силно взаимодействие между нанесените медни частици и носителя. При CH модификациите, ТПР-ДТГ профилите съдържат само един пик, който може да се дължи на наличието на почти еднакви и много финодисперсни меднооксидни частици. Редукционните ефекти при WI модификациите са значително по-сложни. Появата на два редукционни пика, при около 390 К и 430-445 К за всички проби, съдържащи церий, свидетелства за наличие на медни йони в различно обкръжение. При $\text{Cu} / \text{TiO}_2_{\text{WI}}$ се наблюдава само един редукционен ефект. За

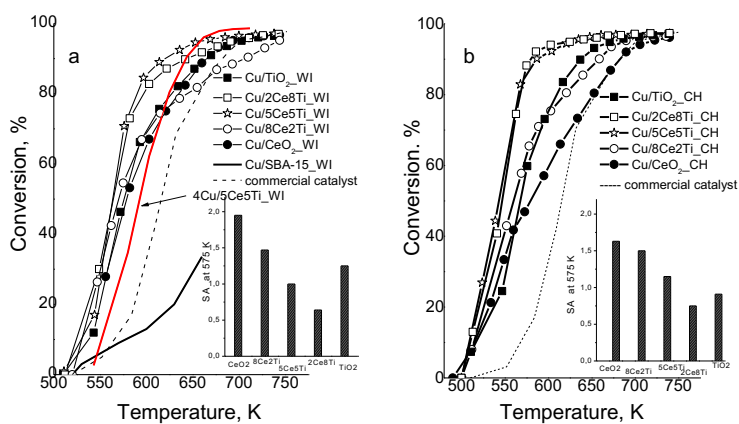
анализа (Табл. 7) показват относително по-ниското съотношение О/М (М = Ti, Ce) от очакваното, което свидетелства, че получените материали представляват финодисперсни кристали с голямо количество дефекти в решетката. Медните частици са по-добре концентрирани на повърхността при модификации, получени по СН процедурата, което в съответствие с XRD (Фиг. 3). Този резултат може да се свърже с по-високата дисперсност на CuO частици



Фигура 5. ТПР-ДТГ профили на различни Cu-Ce-Ti оксидни композити (а) и образец след каталитичен тест в пълно окисление на етилацетат (б, cat).

на активиран върху метални медни частици водород към CeO_2 .

В окисление на етилацетат образците проявяват каталитична активност над 500 K и при около 550-600 K се постига 80-100% конверсия. Трябва да се отбележи, че всички материали показват подобрени каталитични свойства в сравнение с тървския Pt съдържащ катализатор (Фиг.6, прекъснатата линия). Всички катализатори, получени по СН метода демонстрират по- висока



Фигура 6. Окисление на етилацетат с повишение на температурата върху различни Cu-Ce-Ti оксидни композити, получени чрез методи на импрегниране (а) и „хемосорбция-хидролиза“(б). За сравнение са представени тървски Pt- съдържащ катализатор (прекъснатата линия), Cu/SBA-15 (плътна линия) и 4Cu/5Ce5Ti (червена линия). Вътре: специфична активност при 575 K, изчислена за единица специфична повърхност.

частици с CeTi носител и в по-малка степен, от активността на по-големите CuO частици.

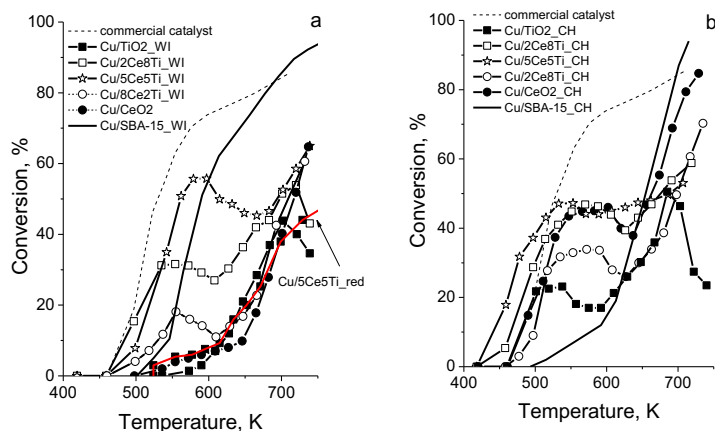
Каталитичното поведение на мед-съдържащите модификации в разлагане на метанол е представено на Фиг.7. Конверсията започва при сравнително ниска температура (420-450 K) и постепенно достига 40-50% с повишаването ѝ до 500 K. СН получените проби демонстрират по- добро каталитично поведение в сравнение с техните WI аналози. Нещо повече, образците

пробите с високо съдържание на Ti, степента на редукция, изчислена на базата на $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ преходите, варира между 68 и 90% и в съответствие с данните от XPS може да се дължи на редукция на Cu^+ йони. С увеличаване съдържанието на Ce в образците, степента на редукция надвишава 100%. Това доказва улеснената редукция на CeO_2 в присъствието на мед, което вероятно се дължи на „spillover“ ефект

каталитична активност в сравнение с техните WI аналози, като тя е най-висока за образците с най-добре развита специфична повърхност (Cu/5Ce5Ti и Cu/2Ce8Ti). Нещо повече, референтният Cu/SBA-15_WI образец демонстрира изключително ниска каталитична активност (Фиг. ба).

Всичко споменато до тук показва, че подобреното каталитично поведение на тройните Cu-Ce-Ti композити се определя основно от взаимодействието на медните

Cu/5Ce5Ti_CH и Cu/2Ce8Ti_CH показват по-висока каталитична активност в сравнение с търговски Cu- съдържащ катализатор (Фиг.7б, прекъснатата линия). Конверсионните криви на всички Cu-Ce-Ti образци имат сложна форма с максимум при около 500 К и по-нататъшно допълнително увеличаване на конверсията с повишаване на температура над 600-650 К. За сравнение, церий-титановите носители демонстрират каталитична активност малко над 600 К, която се увеличава до 50-60% при 723 К (Вж. раздел. 1.1). Поради това, може да се допусне, че каталитичното поведение на Cu-Ce-Ti оксидните композити се определя основно от състоянието на заредените медни частици. Трябва да се отбележи, че за референтните образци Cu/SBA-15_WI и Cu/SBA-15_CH образци не се наблюдава сложен ход на конверсионната крива (Фиг.7). Нещо повече, за разлика от Cu/CeTi образците, референтният Cu/SBA-15_CH показва по-ниска



Фигура 7. Разлагане на метанол с повишаване на температурата върху различни Cu-Ce-Ti оксидни композити получени чрез методи на импрегниране (а) и „хемосорбция-хидролиза“(б). За сравнение са представени търговски Cu-сдържащ катализатор (прекъснатата линия), Cu/SBA-15 (плътна линия) и Cu/5Ce5Ti_red след предваритено третиране с водород (червена линия).

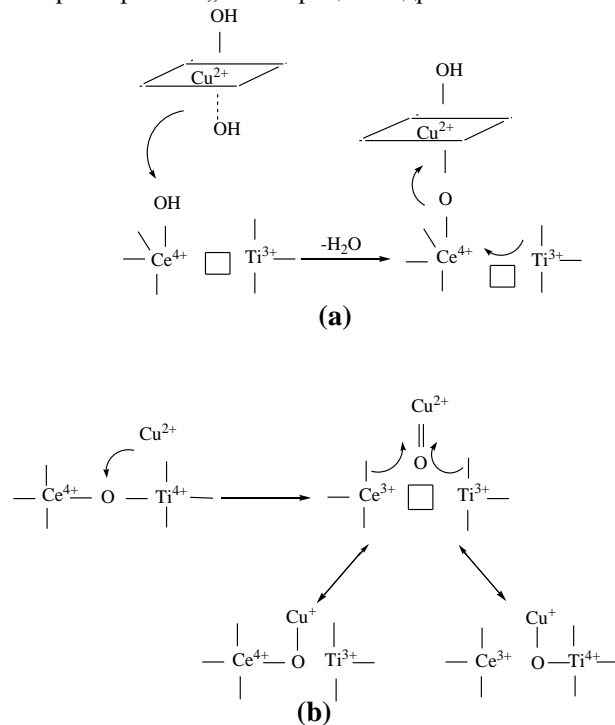
(2Ce8Ti) осигурява високата каталитична активност и в двата каталитични процеса. Отсъствието на ясна връзка между дисперсността на CuO фаза и каталитичното поведение на пробите (Фиг. 6, 7) предполага значителен принос на интерфейсия слой между различни компоненти в композитите. Предполагаме различен механизъм на формиране на интерфейсия слой за различните процедури на модификация (Схема 2). Съгласно Схема 2а при прилагане на CH метода първоначално може да бъде предложено взаимодействие на медно амонячния комплекс с повърхностните OH-групи от носителя. Това взаимодействие осигурява хомогенно диспергиране на медния прекурсор върху повърхността и предотвратява спонтанната агломерация на медните частици, които се образуват по време на следващите етапи на хидролиза на амонячния комплекс и по-нататъшното му разлагане. Установено е, че повърхностната функционалност на Ce-Ti носители е от ключово значение за регулирането на дисперсността на CuO частици и това може

каталитична активност от Cu/SBA-15 WI.

Това показва специфично влияние на взаимодействието Cu-носител, което се контролира, както от природата на носителя, така и от използваната процедура за модифициране. Данните от XRD (Фиг. 3), показват едновременно присъствие на много финодисперсни (до 5 nm) и по-големи CuO частици, чието съотношение значително варира в зависимост от използваната процедура за модификация. Изглежда, че подобрената дисперсност на CuO фаза за носителите с най-висока специфична повърхност

да се контролира от съотношението Ce / Ti (Вж. раздел. 1.1). За разлика от това, съгласно схема 2b по време на WI процедурата се предполага вмъкване на сравнително малките медни йони в свободните позиции на решетката на носителя. Голямото количество едри CuO кристали в тези композити (Фиг. 3) показва, че този процес е ограничен от параметрите на елементарната клетка на носителя и може да се контролира от съотношението Ce / Ti. На базата на XPS анализите (Табл. 7) предполагаме формирането на „спегнати“ $\text{Cu}^+ / (\text{Ce}^{4+} - \text{Ti}^{4+}) \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} / (\text{Ce}^{3+} - \text{Ti}^{3+})$ редокс центрове в интерфейсия слой (Схема 2b). Логично е да се допусне, че улесненият електронен трансфер от носителя към медните йони през кислородните дефекти (схема 2б) се контролира от електроотрицателността на йоните, включени в „спегнатите“ редокс центрове. Така например, понижаването на електроотрицателността в реда $\text{Cu} > \text{Ce} > \text{Ti}$ предполага намаляване на подвижността на кислородните йони в близост до медта. Това води до понижаване на специфичната активност в окислението на етилацетат по Марс-ван-Кревелен механизъм за

Схема 2. Възможен механизъм на формиране на активни центрове по време на методите просто импрегниране и „хемосорбция-хидролиза“



тройните металооксидни системи (Фиг. 6, вътре). При разлагането на метанол, делокализацията на електроните в „спегнатите“ мед/ носител центрове осигурява стабилизиране на Cu^+ йони, което улеснява каталитичната активност на образците при много ниски температури. Сложните промени в каталитичната активност с повишаване на температурата могат да бъдат отдадени на редукционни трансформации на активните центрове под влияние на реакционната среда, които водят до образуването на метална Cu. В този смисъл, наблюдаваното значително дезактивиране на богатите на Ti модификации при разпадането на метанол, може да се дължи на синтероване на медта и / или TiO_2 , което се промотира от редуцираните медни частици. Тези

предположения са добре илюстрирани от експеримента с предварително редуцирана проба (Фиг. 6а). Тук не се наблюдава максимум в конверсионната крива, но се наблюдава значителен спад на каталитичната активност в целия температурен интервал. Предиизвикателството в това изследване беше да се сравни каталитичната активност на медта, включена или в малките CuO кристали и тази в интерфейсия слой. Поради сложните промени с пробите под влияние на редукиционната среда по време на разпадането на метанол (Фиг. 7), насочихме вниманието си към поведението на каталитично активните центрове в окислението на EA. Очевидно, тяхното формиране се

контролира от съотношението Ce / Ti на носителя чрез (i) генериране на повърхностна функционалност и кислородни ваканции; (ii) промени в структурата и параметрите на елементарната клетка на носителя поради вмъкването на Ce^{4+} йони в анатаза и обратно (iii) вариации в преноса на електрон в интерфейсия слой от електроотрицателността на йоните в близост до медта (Схема 2). Така например, вмъкването на Ti^{4+} в CeO_2 в тройните композити с високо съотношение Ce / Ti предизвиква деформиране на флуоритната решетка и образуване на кислородни дефекти. Това осигурява по-лесно включване на медни йони в решетката съгласно Схема 2b, но ограничава преноса на електрони поради по-ниската електроотрицателност на съседните Ti йони. Като резултат, SA значително намалява с увеличаването на съдържанието на титан в носителя (Фиг.6, вмъкнато). Точно обратното, стабилизирането на малки цериевооксидни кристалити върху анатазната фаза за материалите с по-ниско съотношение Ce / Ti осигурява развитието на много по-голям интерфейсен слой, но ограничава образуването на фино дисперсни CuO кристалити (Схема 2б). В резултат на това се наблюдава значително намаляване на SA за $\text{Cu} / 2\text{Ce}8\text{Ti}$ композити (Фиг. 6а, вътре). Не трябва да се забравя и промяната на наклона на каталитичната активност на пробите по време на окислението на EA с повишаване на температурата, което е особено добре изразено за CH получените материали. Изненадващо, XRD моделите на пробите след каталитичния тест показват изчезване на големите CuO кристалити (Фиг. 3), което показва, че наблюдаваното понижение на каталитичната активност на пробите по време на каталитичния процес не е свързано с агрегиране на CuO фаза. Нещо повече, слабите промени в параметрите на решетката на CeO_2 и анатаза след реакцията показват допълнително включване на Cu йони, вероятно поради твърдофазно взаимодействие между CuO и носителя. ТГ експериментите във водородна атмосфера на използваните катализатори (Фиг. 5б) показват, че това допълнително диспергиране на CuO фаза води до образуването на по-равномерни и лесно редуцируеми медни частици. Отместването на ТПР-ТГ пиковете на използваните проби към по-високи температури показва промени в обкръжението медните йони, вероятно поради допълнително образуване на интерфейсен слой. Интензивната загуба на тегло под 520 K по време на обработката на използваните катализатори в инертна атмосфера (Фиг. 5б) може да бъде свързана с отделяне на повърхностни OH - групи и / или десорбция на не лесно десорбируеми продукти (H_2O , етанол и т.н.) от дефектите, получени по време на вмъкването на Cu йони в носителя. Всички тези резултати показват по-ниска каталитична активност на Cu йони, включени в интерфейсия слой, отколкото тези, включени във финодисперсни CuO кристалити.

2. $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ нанокompозити

2.1. $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ бикомпонентни катализатори: Ефект на препаративната процедура

В предишния раздел демонстрирахме предимствата на хидротермалното третиране с темплейт (НТ) и хомогенното утаяване с урея (U) като подходящи техники за получаване на

смесени $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ наноструктурирани композити. В този раздел тези методи на синтез са използвани за получаването на $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ смесени оксиди с различен състав.

Таблица 8. Фазов състав, параметри на елементарната клетка, среден размер на кристалитите, специфична повърхност по БЕТ и общ обем на порите за всички титан –циркониево оксидни образци.

Образец	Фазов състав	Параметри на елементарната клетка, Å	Среден размер на кристалитите, nm	БЕТ m^2g^{-1}	Обем на порите cm^3g^{-1}
TiO ₂ _HT(373)	anatase	3.7861(4) 9.493(1)	17	85	0.29
TiO ₂ _U	anatase	3.7855(6) 9.507(2)	13	95	0.15
2Zr8Ti_HT(373)	anatase	3.796(1) 9.560(1)	19	157	0.44
2Zr8Ti_HT(413)	anatase brookite	3.796(1) 9.560(1) 9.16(2) 5.422(6) 5.133(6)	16 21	99	0.44
2Zr8Ti_U	anatase	3.8063(7) 9.625(2)	18	137	0.21
5Zr5Ti_HT(373)	amorphous			248	0.69
5Zr5Ti_HT(413)	amorphous			256	0.86
5Zr5Ti_U	amorphous			204	0.16
8Zr2Ti_HT(373)	traces crystalline tetragonal ZrO ₂ amorphous			157	0.48
8Zr2Ti_HT(413)	traces crystalline tetragonal ZrO ₂ amorphous			185	0.69
8Zr2Ti_U	amorphous			112	0.11
ZrO ₂ _HT(373)	tetragonal ZrO ₂ monoclinic ZrO ₂	3.591(3) 5.183(3) 5.303(6) 5.163(6) 5.197(6) Beta-99.17(3)	13 14	67	0.32
ZrO ₂ _U	tetragonal ZrO ₂	3.6006(2) 5.1859(4)	30	2	0.02

Данните от нискотемпературна асорбция на азот показват, че изотермите на всички HT образци са от IV тип с добре дефинирана хистерезисна примка тип 1, което е типично за мезопорести материали с почти еднакви цилиндрични пори. Независимо от процедурата на получаване, специфичната повърхност за бикомпонентните материали е по-висока в сравнение с тази на индивидуалните оксиди (Табл. 8), особено в случая на образците с еквимоларно Zr/Ti отношение. Може да се отбележи, че този метод е неподходящ за получаването на чист мезопорест циркониев оксид.

Данните XRD анализа (Табл. 8) показват:

- Наличие на чиста анатазна фаза в TiO₂ образци;
- Наблюдава се слабо увеличение на параметрите на решетката в 2Zr8Ti образец, което не

изключва частичното включване на по-големи Zr^{4+} йони.

- С повишаване на температурата на хидротермалната обработка се наблюдава появата на малко количество фаза от брукит.
- Появата на плато в XRD дифрактограмите на пробите с по-високо съотношение Zr / Ti е индикатор за образуването на много финодисперсни оксиди, което добре корелира с наблюдаваната висока специфична повърхност за тези материали (Табл.8).
- Слаби рефлексии на кристален ZrO_2 в $8Zr2Ti_HT$ образците.
- В чистите ZrO_2 образци, присъствие на тетрагонален ZrO_2 , по-финодисперсен за HT образците. В този случай е регистрирано също и наличието на моноклинна ZrO_2 фаза.

Данните от FTIR на адсорбиран пиридин (Табл. 9) показват увеличаване на общата киселинност на бинарните материали с Zr / Ti съотношение до 2:8, което вероятно се дължи на образуването на $Ti-O-Zr$ връзки и / или по-голям брой кислородни ваканции, провокирани от подобрената дисперсност на металните оксиди. Изчислената специфичната киселинност за единица площ (Табл. 9) е най-висока за чистия TiO_2 и силно намалява с увеличаването на

Таблица 9. Данни от FTIR на адсорбиран пиридин за хидротермално получени образци с различен състав.

Образец	Обща (Люисова) киселинност, mmol Py/g	Специфичната киселинност за единица площ, mmol/m ²
$TiO_2_HT(373)$	0.201	0.0024
$2Zr8Ti_HT(373)$	0.237	0.0015
$5Zr5Ti_HT(373)$	0.168	0.0007
$8Zr2Ti_HT(373)$	0.058	0.0004
$ZrO_2_HT(373)$	0.064	0.0010

съдържанието на Zr в бинарните оксиди (Табл. 9). Липсата на проста зависимост между състава на пробите и тяхната специфична киселинност потвърждава предположението, че всички бинарни материали представляват сложна смес от различни металооксидни фази, чийто състав се контролира от

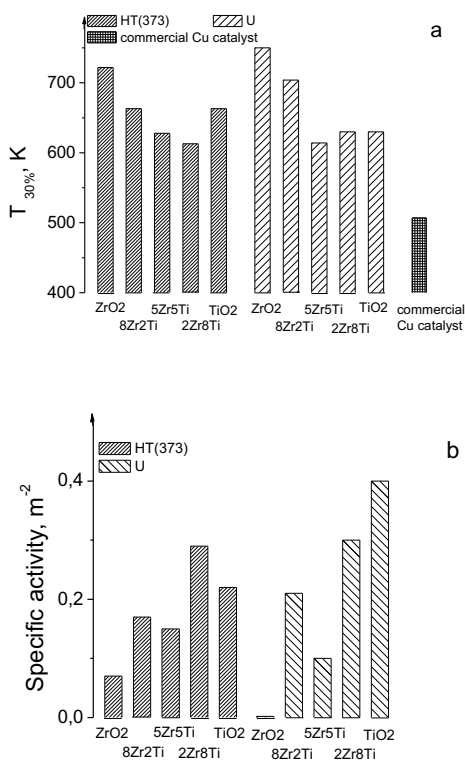
съотношението Zr / Ti . За по-детайлно изследване на състоянието на образците е приложена XPS

Таблица 10. XPS данни за повърхностните концентрации на C, O, Zr и Ti

Образец	C 1s, at%	O 1 _{stat} , at%	O 1 _{soh} , at %	Zr 3p, at %	Ti 2p (TiO ₂), at%	Ti 2p (TiO _{2-x}), at%	O 1 _{stat} /Ti 2p+Zr 3p
$TiO_2_HT(373)$	3.5	63.7	3.9	0.0	27.5	1.4	2.20
$8Zr2Ti_HT(373)$	9.1	55.4	6.0	24.5	3.9	1.1	1.87
$ZrO_2_HT(373)$	2.8	60.2	7.3	29.7	0.0	0.0	2.02

спектроскопия (Табл.10). В сравнение с $TiO_2_HT (373)$, количеството на нестехиометричните оксиди е по-високо за бинарния материал, което показва образуването на силно дефектни структури. Освен това, повърхностното съотношение Zr / Ti при $8Zr2Ti_HT (373)$ е по-високо от теоретично очакваното (Табл. 10). O1s спектрите за всички проби са разложени на два пика, съответстващи респективно на повърхностни Me-OH дефекти и решетъчен кислород (O1 at).

Съотношението O_{lat}/M е около 2 за двата индивидуални оксида и малко по-ниско за $8Zr_2Ti_HT$ (373), което потвърждава образуването на кислородни ваканции в последния. Във всички случаи разлагане на метанола се наблюдава при температури над 550–570K. Появата на максимум в кривите на конверсия при 650-700K за повечето от образците разкрива тяхното дезактивиране.

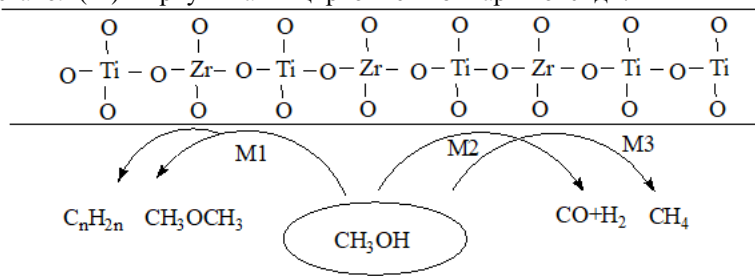


Фигура 8. Температура при 30 % конверсия (а) и специфична активност, изчислена като конверсия на единица специфична повърхност (б) и 650 K за различни HT и урея синтезирани титан и циркониево оксидни материали.

селективност (Табл. 11). Върху повечето бинарни материали също се формира DME с висока селективност. Най-висока селективност до CO се постига при $8Zr_2Ti_U$ и $2Zr_8Ti_HT$ (373). Съгласно литературата реакцията на метанол с твърди вещества обикновено се осъществява чрез образуването на повърхностни метокси групи, получени чрез разкъсване на O-H връзката. Те или дехидрогенират с образуването на синтез газ върху редокс и базични центрове (Схема 3 M2), или дехидратират до ДМЕ и въглеродороди върху киселинни центрове (Схема 3 M1). Алтернативно, разкъсването на C-O връзката в метанолната молекула провокира образуването на метан (Схема 3 M3). Така активността и селективността на твърдите материали в каталитичния процес се контролира успешно от съотношението и специфичните характеристики на киселинните и редокс активни центрове в тях. Разбира се, върху мезопорестия оксиден катализатор, могат да се очакват допълнителни ефекти, свързани с особеностите на текстурата на материалите. Физикохимичното изследване на получените бикомпонентни ZrO_2-TiO_2 оксиди ясно показва, че те са по-фино дисперсни в сравнение с индивидуалните оксиди (Табл. 8).

HT получените композитни материали проявяват по-висока каталитична активност в сравнение с техните U аналози и постепенно нараства с намаляването на съдържанието на Zr в тях (Фиг. 8a). Между U получените композити, подобрена каталитична активност в сравнение с индивидуалните оксиди се реализира само за пробата с еквимоларно съотношение Zr/Ti. Всички ZrO_2-TiO_2 образци показват по-ниска каталитична активност в сравнение с търговски Cu съдържащ катализатор. За да изясним наблюдаваните ефекти е изчислена специфичната каталитична активност (Фиг.8b). За $2Zr_8Ti$ образците се наблюдава присъствие на каталитични центрове с по-висока каталитична активност от индивидуалните оксиди, докато за материалите с еквимоларно съотношение Zr / Ti тя е изключително ниска, независимо от използвания метод на получаване. Метанът е основният продукт за TiO_2_HT , докато върху TiO_2_U се получава DME с 50%

Схема 3. Възможни реакционни пътища по време на разлагане на метанол (М) върху титан и циркониеви бинарни оксиди.



каталитичната активност на бинарните материали по време на каталитичния процес (Фиг. 8а).

Таблица 11. Разпределение на продуктите при разлагане на метанол върху различни образци при 30% конверсия.

Образец	Селективност, %			
	CH_4	DME	C_2H_4	CO
ZrO ₂ _HT(373)	0	23	7	70
ZrO ₂ _U	-	-	-	-
8Zr2Ti_HТ(373)	3	43	3	51
8Zr2Ti_U	1	13	3	83
5Zr5Ti_HТ(373)	1	47	3	49
5Zr5Ti_U	2	60	6	32
2Zr8Ti_HТ(373)	0	20	3	77
2Zr8Ti_U	5	50	6	39
TiO ₂ _HT(373)	50	20	7	23
TiO ₂ _U	8	50	0	42

могат да се свържат с различията в техния фазов състав: преобладаващо аморфен $Zr_xTi_{1-x}O_4$ бинарен оксид за урея получените материали и едновременно присъствие на финодисперсен ZrO_2 за хидротермално получените. Трябва също да се подчертае, че добавянето на малки количества от ZrO_2 към TiO_2 (проби 2Zr8Ti) значително повишават селективността за образуването на CO по време на разпадането на метанола за сметка на намаляване на способността за образуване на метан (Табл. 11). Това преимуществено разкъсване на O-H връзката в метанолната молекула (Схема 3M2) вероятно е провокирано от повишената базичност на кислородни йони от решетката поради образуването на Ti-O-Zr връзки. Много интересен резултат е и изключително ниските стойности на SA за всички еквимоларни проби (5Zr5Ti) в комбинация с ниска селективността до CO поради появата на диметиллов етер по време на разпадането на метанол. Съгласно XPS измерванията може

В резултат на това е регистрирана по-висока специфична повърхност, а в случая на пробите, получени чрез хидротермалния метод, и по-добре развита мезопористост (Табл. 8). Както се очаква, тези характеристики водят до значително подобрене на

Наблюдаваното значително понижение на специфичната каталитична активност (Фиг. 8б) и промените в селективността на продуктите (Табл.11) за бинарните материали в сравнение със съответните индивидуални оксиди е индикация за промени в природата на каталитично активните центрове. Нещо повече, тези ефекти са в сложна връзка със състава на пробите и използвания метод за получаване. Както установихме, чистият TiO_2 демонстрира добра SA в разпадането на метанол (Фиг.8b). Ето защо, добавянето на малко количество TiO_2 към ZrO_2 (проби 8Zr2Ti) увеличава SA в разлагане на метанол. Тук, наблюдаваните различия в разпределението на продуктите за материалите, получени чрез различни препаративни процедури (Табл. 11),

да се предположи, че това се дължи на значителни промени в редокс свойствата на пробите в резултат на образуването на кислородни ваканции и намаляване на броя на активните Ti^{3+} - Ti^{4+} редокс двойки в тях.

2.2. Мед- цирконий-титан оксидни наноконпозитни катализатори

В настоящият раздел ще бъде направено изследване на получени Cu/xZr_yTi_WI и Cu/xZr_yTi_CH , съответно за получени чрез техники на импрегниране чрез омокряне (WI) и „хемосорбция-хидролиза“ (CH).

Таблица 12. Данни от азотна физисорбция и XRD на чисти ZrO_2 и/или TiO_2 образци и техните WI и CH медни модификации.

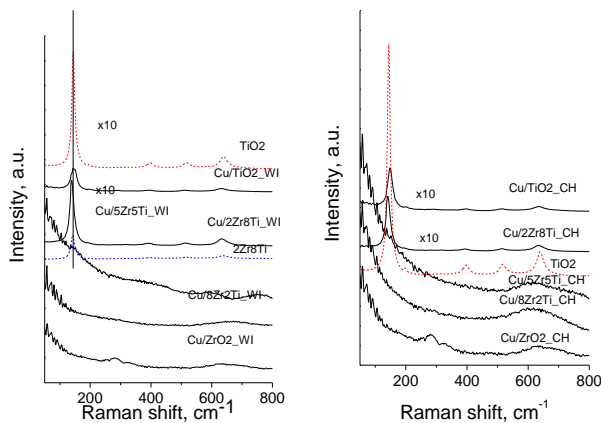
Образец	БЕТ, m^2g^{-1}	Обем на порите, ml/g	Фазов състав	Среден размер на кристалитите, nm
TiO_2	85	0.29	Anatase	17
Cu/TiO_2_WI	40	0.24	Anatase Tenorite	21 36
Cu/TiO_2_CH	66	0.26	Anatase Tenorite	18 14
$2Zr8Ti$	157	0.44	Anatase	19
$Cu/2Zr8Ti_WI$	119	0.37	Anatase	18
$Cu/2Zr8Ti_CH$	117	0.35	Anatase	18
$5Zr5Ti$	248	0.69	amorphous	
$Cu/5Zr5Ti_WI$	187	0.60	amorphous	
$Cu/5Zr5Ti_CH$	193	0.59	amorphous	
$8Zr2Ti$	157	0.48	Tetragonal ZrO_2	19
$Cu/8Zr2Ti_WI$	122	0.44	Tetragonal ZrO_2 Tenorite	20 30
$Cu/8Zr2Ti_CH$	116	0.43	Tetragonal ZrO_2	20
ZrO_2	67	0.32	ZrO_2 -tetragonal ZrO_2 -monoclinic	13 14
Cu/ZrO_2_WI	61	0.31	ZrO_2 -tetragonal ZrO_2 -monoclinic Tenorite	13 14 57
Cu/ZrO_2_CH	58	0.31	ZrO_2 -tetragonal ZrO_2 -monoclinic Tenorite	13 14 32

Данните от нискотемпературна адсорбция на азот са представени в Таблица 12. Ясно се вижда, че добавянето на мед води до понижаване на специфичната повърхност и обема на порите на носителите, вероятно поради инкорпориране на малки CuO частици в техните пори, което се отнася в по-висока степен за WI образците.

Данните от XRD на всички изследвани материали са представени в Табл. 12. Рентгеновите дифрактограми на Cu/TiO_2 и Cu/ZrO_2 проби показват присъствие съответно на анатазна едновременно присъствие на моноклинна и тетрагонална ZrO_2 фаза. Допълнителните дифракционни рефлексии, наблюдавани в XRD дифрактограмите на бинарните материали и $Cu/8Zr2Ti_WI$, се дължат

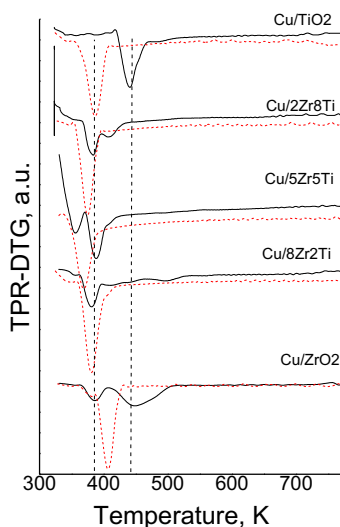
на присъствието на добре кристализирала CuO фаза с моноклинна теноритна структура, вероятно отложена на външната повърхност на носителя. Като цяло, дисперсността на меднооксидните частици е по-висока за CH модифицираните материали. Отсъствието на рефлексии типични за мед съдържащи фази в дифрактограмите на тройните композити, може да се дължи или на високата дисперсност на CuO частици или на инкорпориране на медни йони в решетката на носителя. Появата на аморфна фаза в XRD дифрактограмите на всички тройни композити, което е най-добре изразено за $Cu/5Zr5Ti$ е индикатор за повишена дисперсност, което добре корелира с

наблюдаваната висока специфична повърхност за тези материали (Табл. 12). Освен това, тук не се наблюдава моноклинна ZrO_2 фаза, което може да се свърже с наличие на взаимодействие между индивидуалните оксиди, съчетано с формиране на твърд разтвор.



Фигура 9. Раман спектри на мед модифицирани Zr-Ti оксидни композити, получени чрез техники на импрегниране чрез омокряне (WI) (а) и „хемосорбция-хидролиза“ (CH) (б).

едновременното присъствие на тетрагонална и моноклинна ZrO_2 фаза. Липсата на пикове в Раман спектрите на тройните композити се свързва със загуба на кристалност, вероятно поради формиране на високо аморфен $Zr_xTi_{1-x}O_4$ твърд разтвор. За нито един от изследваните образци не се наблюдават пикове типични за каквато и да е мед съдържаща фаза. Това предполага, че по-голямата част от CuO частици са във високодисперсно състояние.



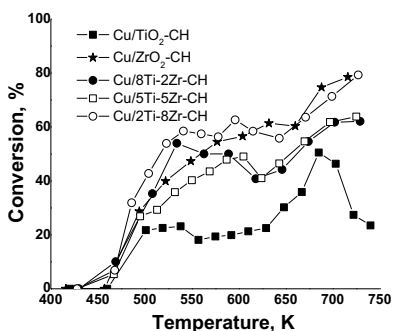
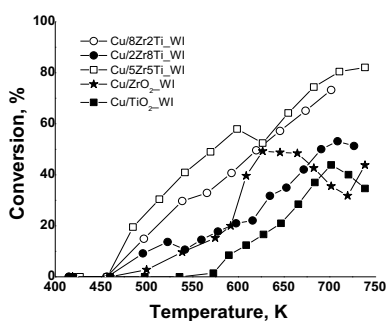
Фигура 10. TPR-DTG профили на Cu/xZr_yTi композити, получени чрез WI (пътна линия) и CH (прекъсната линия) техники.

В Раман спектрите на Cu/TiO_2 образци се регистрират пикове, които се свързват с чиста анатазна фаза (Фиг.9). Наблюдаваното слабо „синьо“ отместване на основната E_{1g} ивица към 150 cm^{-1} , може да бъде индикация за промени в обкръжението на титановите йони, вероятно поради инкорпорирането на Cu^{2+} йони в анатазната решетка. Отчетените пикове в спектъра на Cu/ZrO_2 потвърждава данните от XRD (Табл. 12) за

В TPR-DTG профилите на Cu/TiO_2 проби се наблюдава само един редукиционен пик с максимум при около 470K и 410K, съответно за WI и CH материалите (Фиг. 10). Отчетените температури са много по-ниски в сравнение с докладваната в литературата за редукция на бълк CuO (523 K), което потвърждава наличието на силно взаимодействие между CuO и TiO_2 , което влияе значително на техните редокс свойства. В профилите на останалите WI проби се наблюдават два редукиционни пика, които вероятно се дължат на редукция на високодисперсни меднооксидни частици и бълк CuO . На базата на данните от XRD и Раман (Табл. 12, Фиг. 9) ние не можем напълно да изключим тези ефекти да бъдат свързани с присъствието на CuO частици свързани поразличен начин с моноклинната и тетрагонална ZrO_2

фаза. За разлика от тях, в ТПР-ДТГ профилите на всички СН модификации се наблюдава само един редукционен пик, което вероятно се дължи на наличието на почти еднакви и значително по-финодисперсни меднооксидни частици. Независимо от метода на получаване, редукционните ефекти в тройните композити са изместени към по-ниски температури, в сравнение с бинарните. Като се вземат предвид данните от XRD, може да се допусне улеснен ефект от формирането на $Zr_xTi_{1-x}O_4$ твърд разтвор върху редукционната способност на заредените меднооксидни частици. Съгласно данните от азотната физисорбция, това може да бъде свързано с повишената специфична повърхност по БЕТ и/или улеснен електронен трансфер между CuO и Zr-Ti оксиди.

Температурните зависимости от превръщането на метанол върху изследваните катализатори са представени на Фиг.11 а и б. Освен CO, като странични продукти са регистрирани CH_4 , CO_2 , DME и метил формиат (MF). Всички материали показват активност дори при 420 K. СН модифицираните материали показват подобрена каталитична активност при по-ниски



Фигура 11. Температурни зависимости на Cu модифицирани Zr-Ti оксиди получени чрез техники на импрегниране чрез омокряне (WI)(а) и „хемосорбция-хидролиза“(СН)(б).

активност е регистрирана за Cu/5Zr5Ti, последван от Cu/8Zr2Ti. Липста на проста връзка между текстурата и каталитичното поведение на образците ни накарва да приемем по-сложен ефект, вероятно произхождащ от подобрената дисперсност на меднооксидните частици и специфичното взаимодействие с носителя. Ние допускаме и възможността за формиране на високо активен интерфейсен слой мед-носител, при който се осъществява улеснен електронен трансфер, който се контролира от състава на пробите и използвания метод за модифициране.

3. Катализатори на основата на активен въглен от отпадни материали

температури в сравнение с техните WI аналози. Конверсионните криви са със сложна форма с поява на максимум и последващо повишаване на конверсията при по-високи температури (Фиг. 11a,b). Това може да се дължи на промени в типа на каталитичните центрове под влияние на реакционната среда, което е в съответствие с данните от ТПР анализа (Фиг.10a,b). Cu/TiO₂ образци демонстрират изключително ниска каталитична активност. Селективността до CO също е ниска поради формиране на DME (съответно, 30 % за WI и 13% и СН модификациите) и метан (съответно, 24% за WI и 5% за СН модификациите). Наблюдаваното каталитично поведение на тези образци може да се свърже с наличието на значително количество киселинни центрове върху титановооксидния носител. Измежду WI образци, най-висока каталитична

3.1. Zn-Fe модификации на АС от костилки от праскови

Целта на това изследване е да се изясни по-подробно въздействието на различните характеристики на активния въглен (текстура и повърхностна функционалност) върху образуването на каталитично активната фаза. За целта като прекурсор на активен въглен са избрани костилки от праскови. Свойствата на активния въглен са контролирани чрез вариране на температурата на активиране на пиролизната маса при 1123 и 1173 К, съответно за АСР(1123) и АСР(1273). Допълнително, част от АВ образците, съответно обозначени като АСР(1123, N) АСР(1173, N), са третирани с азотна киселина. За по-прецизно интерпретиране на резултатите от анализите са изследвани и референтни образци, в които като носител е използван мезопорест силикат тип КИТ-6. В качеството на активен компонент върху различните носители са нанесени Fe и Zn оксиди и бикомпонентни цинк феритни системи чрез метод на „омокряне“.

Нискотемпературната физисорбция на азот показва, че получените изотерми са от смесен I/IV тип, което е типично за микро- и мезопорести материали. Относителната част от микропорите намалява с увеличаване на температурата на активиране (Табл. 13). Следсинтезното третиране на АСР(1123) с HNO_3 води до намаляване на $S_{\text{ВЕТ}}$ и V_t , съчетано с повишаване на относителния дял на микропорите, вероятно блокиране на порите от допълнително формираните повърхостни функционални групи. Точно обратното, промените в текстурните характеристики са незначителни след третиране на АСР(1173) с HNO_3 , но наблюдаваното слабо понижаване в съотношението $V_{\text{mic}}/V_{\text{mes}}$ не изключва частично блокиране на микропорите. Референтният КИТ-6 показва висока специфична повърхност и около два пъти по-голям обем на порите, поради доминиране на мезопори (Табл.13). Промените в съотношението $V_{\text{mic}}/V_{\text{mes}}$ за модифицираните АСР(1123) показва преимуществено локализиране на Fe и ZnFe оксидните частици в мезопорите и почти случайно разпределение на ZnO в микро / мезопорите или тяхното отлагане на външната повърхност. Модифициращата процедура слабо влияе на текстурните характеристики на АСР(1123,NA), поради блокиране на микропорите с повърхостни функционални групи. За модифицираните АСР(1173) е установено почти случайно разпределение на желязо и цинк оксидните частици в микро- и мезопорите на монокомпонентните модификации и преимуществено блокиране на микропорите в бикомпонентните материали. Въз основа на увеличеното съотношение $V_{\text{mic}} / V_{\text{mes}}$ и понижения общ обем на порите и специфичната повърхност на АСР (1173, NA) може да се допусне преимуществено отлагане на метални частици в мезопорите, което може да бъде провокирано от блокирането на микропорите с функционални групи. За сравнение, при модифициране на силикатния носител тип КИТ-6 се наблюдава значително блокиране на мезопорите поради отлагане на метални частици в тях (Табл. 13).

Таблица 13. Специфична повърхност по БЕТ ($S_{\text{ВЕТ}}$), специфична повърхност на микропори (S_{mi}), общ обем на порите (V_t), обем на микропорите (V_{mi}). Фазов състав и среден размер на кристалитите съгласно XRD анализа.

Образец	$S_{\text{БЕТ}}$, m^2	S_{mi} , m^2	V_t , cm^3	V_{mi} , cm^3	$V_{\text{mi}}/$ V_{mes}	Фазов състав	Среден размер на кристалитите, nm
ACP(1123)	1258	1116	0.61	0.45	2.8		
ACP(1123,NA)	787	680	0.47	0.36	3.3		
ACP(1173)	1257	1082	0.63	0.44	2.3		
ACP(1173,NA)	1228	1041	0.64	0.42	1.9		
KIT-6	872	278	1.23	0.14	0.1		
Fe/ACP(1123)	772	680	0.44	0.34	3.4	Fe_3O_4	9
Fe/ACP(1123,NA)	736	640	0.42	0.32	3.2	Fe_3O_4	23
Fe/ACP(1173)	861	719	0.54	0.38	2.4	Fe_3O_4	13
Fe/ACP(1173,NA)	932	792	0.50	0.35	2.3	Fe_3O_4	19
Fe/KIT-6	729	187	1.06	0.09	0.1	amorphous	
Zn/ACP(1123)	982	853	0.51	0.37	2.6	ZnO	16
Zn/ACP(1123,NA)	769	672	0.42	0.32	3.2	ZnO	22
Zn/ACP(1173)	1063	908	0.55	0.37	2.1	ZnO	23
Zn/ACP(1173,NA)	1017	880	0.52	0.36	2.3	ZnO	8
Zn/KIT6	349	36	0.59	0.05	0.1	Amorphous	
ZnFe/ACP(1123)	965	866	0.46	0.35	3.2	$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	7
ZnFe/ACP(1123,NA)	787	704	0.40	0.32	4.0	$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	9
ZnFe/ACP(1173)	998	831	0.57	0.37	1.8	$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	7
ZnFe/ACP(1173,NA)	1032	889	0.52	0.36	2.3	$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	8
ZnFe/KIT6	561	108	0.80	0.05	0.1	$\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$; α - Fe_2O_3 ZnO	13 11 Too small

Данните от XRD анализа показват, присъствие на Fe_3O_4 фаза в желязо модифицираните активни въглени (Табл. 13) Средният размер на кристалитите се повишава с повишаване на температурата на активиране и след синтезното третиране на АВ. В XRD дифрактограмите на Zn/ACP са регистрирани ZnO наночастици (Табл. 13), докато в бикомпонентните ZnFe/AC модификации се наблюдават рефлексии, типични за финодисперсен ZnFe_2O_4 . В XRD дирактограмата на референтния Fe/KIT-6 се наблюдават ниско интензивни и широки рефлексии, които се свързват с наличието на финодисперсни хематитни частици. В дирактограмите на Zn/KIT-6 и ZnFe/KIT-6 са регистрирани, съответно високодисперсна ZnO фаза и смес от ZnFe_2O_4 , α - Fe_2O_3 и ZnO фази (Табл. 13). Чрез Бьом метод (Табл. 14) е установено, че третирането на АВ с азотна

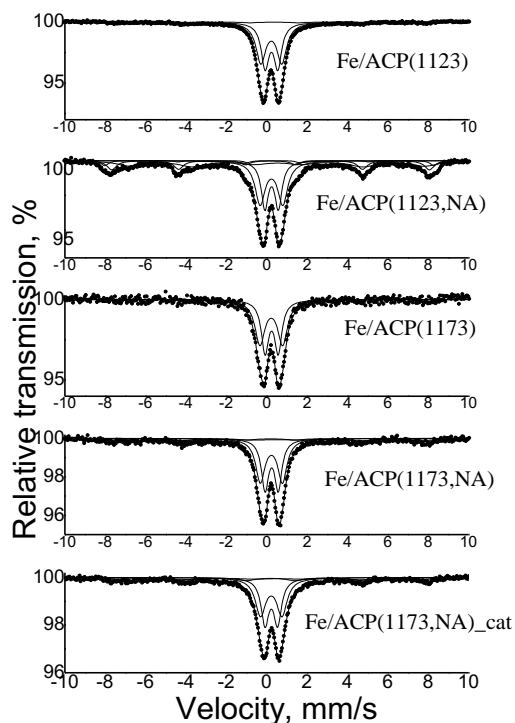
киселина води до формирането на допълнително количество повърхностни карбоксилни и лактолни групи. Този ефект е изразен по-ясно за въглеродните материали, получени при по-ниска температура на активиране (АСР(1123, NA)).

Таблица 14. Разпределение на повърхностните функционални групи, отегени чрез метод на Бьом.

Образец	Карбоксилни, mol.kg ⁻¹	Лактолни, mol.kg ⁻¹	Хидроксилни, mol.kg ⁻¹	Карбонилни, mol.kg ⁻¹
АСР(1123)	BDL*	BDL	0.29	1.07
АСР(1123, NA)	0.28	0.37	0.46	1.15
АСР(1173)	BDL	BDL	0.65	0.90
АСР(1173, NA)	0.19	0.25	0.66	1.15

*BDL-below detection limit

На Фиг.12 са преставени Moessbauer спектри. Секстетните компоненти (Sx1- Fe³⁺ octa - α -Fe₂O₃) с IS=0.33mms⁻¹ и QS=-0.10mms⁻¹ в спектрите на Fe/АСР(1123) и Fe/АСР(1123, NA) показват наличие на малко количество хематитна фаза (G=0.04). Секстетният компонент (Sx2 - Fe³⁺ tetra - Fe_{3-x}O₄) с IS=0.30mms⁻¹ и Heff при около 49 T в спектрите на Fe/АСР(1123, NA) и Fe/АСР(1173,NA) отговарят на Fe³⁺ йони в тетраедрична координация, докато, по-широк секстет (Sx3 - Fe^{2,5+} octa - Fe_{3-x}O₄) може да се свърже с железни йони в октаедрична координация в магнетит с размер на частиците около 10-12 nm. Дублетната част във всички спектри показва присъствие на ултрадисперсни Fe³⁺ съдържащи частици (до 3-4 nm) със суперпарамагнитни (SPM) свойства. На базата на относителната част на всеки компонент в спектрите е установено образуването на по-грубодисперсна магнетитна фаза върху обработения с азотна киселина активен въглен, което е в съответствие с данните от XRD анализите. Това доказва редукиционна активност на носителя АВ по време на образуването на желязната фаза. Това се потвърждава от фазовия състав на референтния желязо модифициран КИТ-6. Тук, дублетните характеристики в Moessbauer спектъра (Db- Fe³⁺ octa, SPM iron oxides) са с параметри близки до тези на Fe³⁺ йони в октаедрична координация и показват наличието на финодисперсен хематит. Moessbauer спектрите на всички бикомпонентни въглеродни модификации представляват квадруполен дублет, което потвърждава наличието на Zn-съдържащи ферити Zn_xFe_{3-x}O₄ с относително високо съдържание на Zn (x≥0.8). По-ниските стойности на QS и FWHM при ZnFe/АСР(1123, NA) показват наличие на по-големи феритни частици. Присъствие на най-финодисперсна фаза се доказва за ZnFe/АСР(1123). Moessbauer спектърът на референтния ZnFe/КИТ-6 се състои от дублетна (Db – Fe³⁺ octa - Zn xFe_{3-x}O₄) и секстетна част (Sx1 - Fe³⁺ octa - α -Fe₂O₃, Sx4 - Fe³⁺ tetra - Zn xFe_{3-x}O₄ и Sx5 - Fe^{2,5+} octa - Zn xFe_{3-x}O₄). Наличието на нанокристален Fe₂O₃ се доказва чрез параметрите за Sx1 - Fe³⁺ octa - α -Fe₂O₃. Секстетният компонент с по-голямо Heff и по-малко IS (Sx4 - Fe³⁺ tetra - Zn xFe_{3-x}O₄) е свързан с високо спинови Fe³⁺ йони при тетраедрична (A) позиция на шпинелна структура,

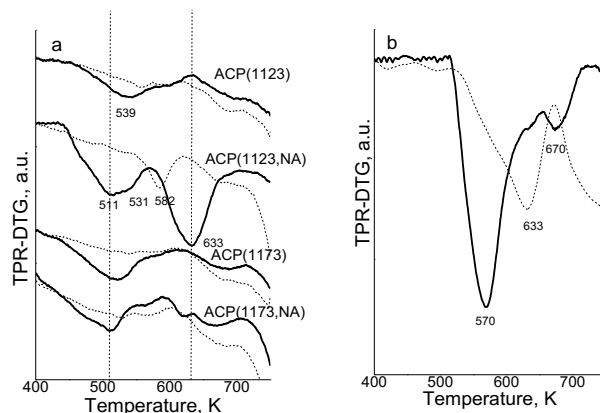


Фигура 12. Moessbauer спектри на железни модификации на различни активни въглени преди и след (cat) каталитичния тест.

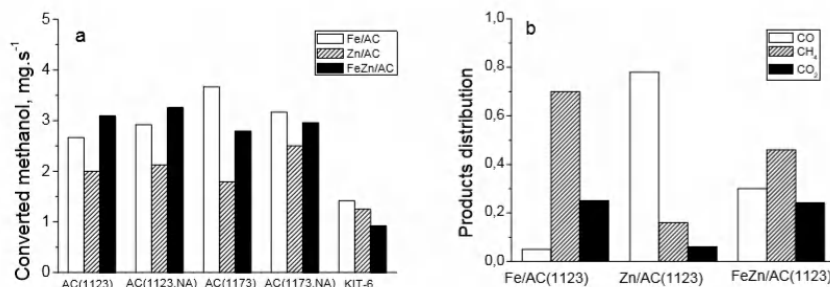
което може да се дължи на наслагване на редукционни ефекти, дължащи се на железни частици в различно окислително състояние и дисперсност, което е в съответствие с данните от Moessbauer анализа. Началната температура на редукцията е с около 80-100 K по-ниска в сравнение с референтния Fe/KIT-6, което не е в съответствие с по-ниската дисперсност на желязната фаза в послените (Табл.13). Това потвърждава редукционната активност на носителя АВ по време на отлагане на желязната фаза. По-високата температура на редукция за АСР(1123) и АСР(1173) в сравнение с техните аналози, третиран с азотна киселина, свидетелства за по-силно взаимодействие на железните частици с полиядрената повърхност на въглеродния носител, отколкото с повърхностните функционални групи. ТПР профилът на референтния ZnFe/KIT-6 аналог (Фиг.13b) се състои от два редукционни ефекта, които са изместени към по-високи температури в сравнение с Fe/KIT-6. Първият ефект може да се разглежда като наслагване на редукционни трансформации на Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и редкция на фино дисперсен Fe_3O_4 до метал, докато вторият се дължи на редукцията на по-едри Fe_3O_4 , частици. Редукционните преходи за всички бикомпонентни въглеродни модификации се проявяват при по-висока температура, което показва доминиране на феритната фаза. Може да се отбележи по-ниската температура на редукция за Zn Fe/ ACP (1123, NA). В съответствие с данните от XRD и Moessbauer, това може да се дължи на наличието на феритни частици,

докато $Sx_5 Fe^{2.5+}$ окта - $Zn_x Fe_{3-x} O_4$ се свързва с Fe^{3+} / Fe^{2+} йони, заемащи октаедрични [B] позиции. Наблюдаваната по-ниска стойност на N_{eff} от очакваното за магнетитна фаза, може да се дължи на намаляване на взаимодействието в Fe (A) -O-Fe [B] в следствие на заместване с Zn^{2+} йон в (A) положение. Това потвърждава образуването на $Zn_x Fe_{3-x} O_4$ с по-ниско съдържание на цинк и среден размер на кристалите до 13-15 nm. Дублетната част в спектрите (Db – Fe^{3+} окта - $Zn_x Fe_{3-x} O_4$) показва хиперфини структурни параметри, близки до тези на $Zn_x Fe_{3-x} O_4$ ферит с високо съдържание на цинк. При референтния Fe/KIT-6 образец Фиг. 13b редукционният процес започва при 513 K, като се наблюдават два ясно изразени редукционни ефекта при 570 и 675K, които се дължат на степенна редукция на Fe_2O_3 до Fe_3O_4 и Fe. ТПР-ДТГ профилите на модификациите на АВ Фиг. 13а са много по-широки,

преимуществено локализиращи на външната повърхност, което подпомага отделянето на вода по време на редукционния процес. Точно обратното, този процес е затруднен за железните частици, локализиращи в микро-мезопорите на АСП (1173).



Фигура 13. ТПР-ДТГ профили на железни (плътни линии) и бинарни желязо цинкови (прекъснати линии) модификации на активни въглени (а) и силикат тип КИТ-6 (б) .



Фигура 14. Конверсия на метанол върху различни желязо и/или цинкови модификации при 700 К (а) и относителна част на CO, CH₄ и CO₂ в продуктите за избрани модификации при тази температура (б).

На Фиг. 14а е сравнена конверсията на метанол върху различните катализатори при избрана температура (700К). Единствените регистрирани въглерод съдържащи продукти върху всички модификации са CO, CH₄ и CO₂ в различни съотношения (Фиг. 14б). Монокомпонентните железни модификации на АВ показват относително висока каталитична активност (Фиг. 14а), но ниска селективност до синтез газ (Фиг. 14б) поради образуване на метан. По своята каталитична активност образците се подреждат в следния ред: Fe / АСП (1173) > Fe / АСП (1173, NA) > Fe / АСП (1123, NA) ≈ Fe / АСП (1123). Като цяло, наблюдаваната последователност следва подреждането на образците по намаляване на дисперсността на желязната фаза (Фиг. 12, Табл. 13). Изненадващо е, че пробата с относително висока дисперсност на желязото Fe / АСП (1123) показва най-ниската каталитична активност. Съгласно данните от азотната физсорбция (Табл. 13) може да се допусне по-малък принос на железните частици, които са блокирани в мезопорите на матрицата на въглеродния носител. При бинарните ZnFe/АСП модификации не се наблюдава корелация между дисперсността на феритната фаза и каталитичната активност (Фиг. 14а). В съответствие с данните

от азотната физсорбция (Табл. 13), това може да се дължи на наслагване на различни ефекти, произтичащи както от дисперсността на феритните частици, така и от тяхната достъпност, поради блокирането им в микро / мезопорите на носителя АВ (Табл. 13). Частичното блокиране на мезопорите с повърхностни функционални групи за АСР (1123, NA) осигурява образуването на по-достъпни активни частици на външната повърхност на въглеродния носител, което води до подобрена каталитична активност. По-високата селективност до СО за всички феритни модификации в сравнение с техните железни аналози може да се дължи на увеличената ковалентност на Fe-O връзките в октаедричната подрешетка на феритите, в резултат на наличието на по-големи Zn^{2+} йони в тетраедрични позиции. Както за железните, така и за феритните модификации, не се наблюдават значителни промени с активната фаза по време на каталитичния тест. Цинк оксидните модификации демонстрират най-ниска каталитична активност, но най-висока селективност до СО и водород (Фиг.14a,b). За разлика от останалите модификации, конверсионните криви преминават през максимум при 670–700К. Това показва дезактивация, вероятно поради промени с активната фаза под влияние на реакционната среда. Доказателство за това са и данните от XRD анализите за катализаторите след каталитичния тест, където се наблюдава увеличение на средния размер на частиците. Каталитичната активност на Zn модификациите намалява в следния ред: Zn / АСР (1173, NA) > Zn / АСР (1123, NA) > Zn / АСР (1173) \approx Zn / АСР (1123). Като се вземат предвид данните от XRD и азотната физсорбция (Табл. 13), най-високата каталитична активност на Zn / АСР (1173, NA) вероятно е провокирана от наличието на по-финодисперсни и по-достъпни за реактантите ZnO наночастици. Тяхното формиране се благоприятства от образуването на повърхностни карбоксилни и лактолни групи в мезопорите на АСР (1173). Всички референтни КИТ-6 модификации показват по-ниска каталитична активност в сравнение с техните аналози на основата на активен въглен. Наблюдаваният ефект може да се дължи на по-слабата достъпност на активните частици, блокирани в дългите мезопори на матрицата на силикатния носител (Табл.13), както и поради някои различия в състава на активната фаза за зелените и феритни модификации.

3.2.Zn-Fe модификации на АС от полиолефинов восък

Настоящото изследване е насочено към изследване на ефекта на въглеродния прекурсор чрез съпоставяне на нанесени върху АВ катализатори, получен от биомаса (АСР (1123)) и полиолефинов восък (АСО). Изследвани са моно- и бикомпонентни желязо и/или цинк оксидни модификации на АВ.

Съгласно класификацията на IUPAC азотно физисорбционните изотерми на изхоните активни въглени са от смесен I/IV тип, което е типично за порести материали с микро-мезопореста

Таблица 15. Данни от азотна физсорбция на различни активни въглени ZnFe модификации (Свет-получени от биомаса и полиолефинов восък и техните Fe, Zn и бикомпонентни специфична повърхност по BET,

S_{mic} - специфична повърхност на микропори, V_t -общ обем на порите, V_{mic} -обем на микропорите, D_{av} -среден диаметър на порите)

Образец	S_{BET} , m ² /g	S_{mic} , m ² /g	V_t , cm ³ /g	V_{mic} , cm ³ /g	D_{av} , nm	$V_{mic}/$ V_{mes}	ΔS_{BET} , m ² /g	ΔV_t , cm ³ /g
ACP(1123)	1258	1116	0.61	0.45	1.9	2.8		
Fe/ ACP(1123)	772	680	0.44	0.34	2.3	4.4	486	0.17
Zn/ ACP(1123)	982	853	0.51	0.37	2.1	2.6	276	0.10
ZnFe/ ACP(1123)	965	866	0.46	0.35	1.9	3.2	293	0.15
ACO	972	639	0.83	0.26	3.4	0.5		
Fe/ACO	530	452	0.33	0.24	2.5	2.7	442	0.50
Zn/ACO	685	606	0.37	0.27	2.2	2.7	297	0.46
ZnFe/ACO	637	557	0.35	0.26	2.2	2.9	415	0.48

структура. АСР показват по-висока специфична повърхност по BET, но по-нисък общ обем на порите, което се определя от наличието на по-голяма част от микропори в сравнение с АСО(Табл.15).Повишаването на съотношението V_{mic} / V_{mes} за двете модификации, което е комбинирано със

запазването на V_{mic} за Fe/ACO и намаляването му за Fe / ACP(1123), вероятно се дължи съответно на преимуществено блокиране на мезопорите или микропорите поради отлагане на железни частици в тях или в близост до техните отвори (Табл. 15).

За характеризиране на състоянието на железните частици е използвана Moessbauer спектроскопия и съответните параметри са представени в Табл. 16.

Таблица 16. Moessbauer параметри на Fe и бикомпонентни Zn- Fe модификации на активни въглени от костилки от праскови и полиолефинов восък.

Образец	Компоненти	IS, mm/s	QS, mm/s	Heff, T	FWHM, mm/s	G, %
Fe/ ACP(1123)	Sx- Fe ³⁺ _{octa} - α -Fe ₂ O ₃	0.33	-0.10	46.9	0.70	4
	Db1 - Fe ³⁺ _{octa} -SPM iron oxides	0.34	0.63	-	0.45	44
	Db2 - Fe ³⁺ _{octa} -SPM iron oxides	0.33	1.03	-	0.59	52
Fe/ACO	Sx1 - Fe ³⁺ _{octa} - α -Fe ₂ O ₃	0.34	-0.10	50.7	0.50	6
	Sx2 - Fe ³⁺ _{tetra} - Fe _{3-x} O ₄	0.30	0.00	49.3	0.55	22
	Sx3 - Fe ^{2.5+} _{octa} - Fe _{3-x} O ₄	0.64	0.00	46.3	0.80	30
	Db1 - Fe ³⁺ _{octa} -SPM iron oxides	0.36	0.68	-	0.45	18
	Db2 - Fe ³⁺ _{octa} -SPM iron oxides	0.34	1.08	-	0.66	24
ZnFe/ ACP(1123)	Db - Fe ³⁺ _{octa} - Zn _y Fe _{3-y} O ₄	0.35	0.74	-	0.58	100
ZnFe/ ACP(1123) (LNT)	Db - Fe ³⁺ _{octa} - Zn _y Fe _{3-y} O ₄	0.44	0.74	-	0.55	100
ZnFe/ ACP(1123) (catalysis)	Db - Fe ³⁺ _{octa} - Zn _y Fe _{3-y} O ₄	0.34	0.80	-	0.64	100

ZnFe/ACO	Sx1 - Fe ₃ +octa - α-Fe ₂ O ₃	0.34	-0.10	50.6	0.60	9
	Sx2 - Fe ₃ +tetra - Zn _x Fe _{3-x} O ₄	0.29	0.00	47.9	0.90	13
	Sx3 - Fe _{2,5} +octa - Zn _x Fe _{3-x} O ₄	0.61	0.00	42.6	1.50	18
	Db - Fe ₃ +octa - Zn _y Fe _{3-y} O ₄	0.35	0.67	-	0.68	60

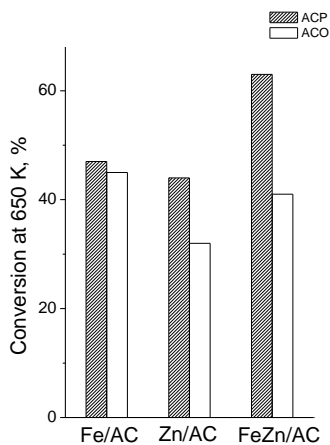
*Изомерно отместване (IS), квадруполно разцепване (QS), ефективно вътрешно магнитно поле (H_{eff}), полуширини на линиите (FWHM), и относителното тегло (G).

Параметрите на секстетния компонент в спектъра на Fe/ ACP(1123) както и Sx1 в спектъра на Fe/ACO с относително тегло от 4-6%, съответстват на слабо феромагнитен (над преход на Morin) α-Fe₂O₃ със среден размер на кристалитите над 13,5 nm. Наличието на допълнителни секстени компоненти (Sx2 и Sx3) в спектъра на Fe/ACO, чиито параметри отговарят на Fe йони в 2 + и 3 + окислително състояние в октаедрична координация и Fe³⁺ йони в тетраедрична координация, може да се дължат на магнетитна фаза с размер на частиците около 10-12 nm и относително тегло 52%. Като се има предвид, че средният диаметър на порите за двата въглеродни носителя е около 2-4 nm (Табл.15), може да се допусне, че тези железни частици са преимуществено локализирани на външната повърхност на активния въглен. Дублетната част във всички спектри показва също и наличие на желязооксидни частици със суперпарамагнитно поведение (SPM). Тези частици, които доминират в Fe / ACP(1123), са разположени предимно в порестата структура на въглеродните материали, което също е илюстрирано чрез нискотемпературна физорсорбция на азот (Табл.15).

Данните от нискотемпературната физорсорбция на азот за двете Zn модификации (Табл. 15) показват понижение в специфичната повърхност и общия обем на порите в сравнение с изходните АВ, което се дължи на отлагане на цинкови частици в порите на носителите. В сравнение със съответните железни модификации, тези промени са по-слабо изразени, вероятно поради по-високата степен на отлагане на Zn съдържащата фаза на външната повърхност на АВ. Наблюдаваното понижение в V_{mic} , комбинирано със запазване на съотношението $V_{\text{mic}}/V_{\text{mes}}$ за Zn/ ACP(1123) е доказателство за значително блокиране на микропорите. Точно обратното, увеличаването на съотношението $V_{\text{mic}} / V_{\text{mes}}$ след модифициране на ACO, комбинирано със запазването на V_{mic} , може да бъде приписано на преобладаващото стабилизиране на цинковите частици в мезопорите на АВ. С помощта на XRD е становено наличие на ZnO в двете Zn модификации. Може да се отбележи, че всички Zn модификации на АВ съдържат нанодисперсна ZnO фаза, която е частично разположена върху външната повърхност на АВ и в микропорите на ACP(1123) или в мезопорите на ACO.

Данните от азотна физорсорбция за бикомпонентните Zn-Fe модификации (Табл. 15), ясно показват отлагане на металооксини частици в порите, без съществено разрушаване на порестата структура на носителя активен въглен. Наблюдаваното силно намаление на специфичната повърхност и общия обем на порите, което в комбинация с увеличаване на съотношението $V_{\text{mic}} / V_{\text{mes}}$ и запазване на V_{mic} за ACO модификацията, доказва локализиране на металните частици

предимно в мезопорите. Точно обратното, за ZnFe/ ACP(1123), се наблюдава преобладаващото блокиране на мезопорите на въглеродния носител. Moessbauer спектърът на ZnFe/ ACP(1123) представлява квадруполен дублет с $IS = 0.35 \text{ mm/s}$ и $QS = 0.74 \text{ mm/s}$ (Табл. 16). Хиперфините параметри доказват наличието на $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ферит с относително високо съдържание на Zn ($x \geq 0.8$) и суперпарамагнитно поведение. Moessbauer спектъра на ZnFe/ ACO е суперпозиция на секстетна и дублетна част. Секстетната част се състои от три секстета. Параметрите на Sx1, с относително тегло 9%, съответства на Fe^{3+} в наноразмерни Fe_2O_3 частици. Останалите два секстета (Sx2 и Sx3) притежават параметри, които могат да се свържат с Fe^{3+} в тетраедрична (A) и Fe^{2+} и Fe^{3+} йони в октаедрична (B) позиция на шпинелна $Zn_xFe_{3-x}O_4$ структура с относително ниско съдържание на Zn. Дублетната част от спектрите с относително тегло 60%, притежават параметри, типични за шпинелана феритна фаза с относително висока степен на заместване на Zn. Като се вземат предвид всички физикохимични данни, може да се предположи, че върху активния въглен с по-висока мезопористост и по-ниска повърхностна функционалност (ACP) се формира преимуществено $Zn_xFe_{3-x}O_4$ шпинел с висока степен на заместване с Zn. Изглежда, че преимущественото локализиране на желязо и цинк оксидните частици в мезопорите и тяхната здрава връзка с базалната повърхност на въглена (Табл.15), води до формиране на по-финодисперсни металооксидни частици, което улеснява непосредствения контакт между тях и води до формиране на шпинелна структура. Точно обратното, АВ с висока степен на мезопористост и повърхностна функционалност (ACO) промотира мигрирането и агломерирането на индивидуалните метал оксидни наночастици. Това ограничава твърдофазното взаимодействие между тях само на повърхността и затруднява заместването с Zn в по-големите желчзооксидни частици.



Фигура 15. Конверсия на метанол при 650K за различните образци.

Каталитичните тестове показват по-висока конверсия на метанола за модификациите на основа на ACP(1123), в сравнение с техните ACO аналози (Фиг. 15). В съответствие с физикохимичните анализи, този ефект за желязни модификации може да се дължи на по-високата дисперсност на желязната фаза върху ACP(1123) въглеродния носител. Освен това, разликите в изчислените с уравнението на Арениус привидни активиращи енергии за Fe / ACP(1123) и Fe / ACO материали, съчетани с разликите в селективността на продуктите (Табл.17), могат да бъдат приписани на различия в състоянието на желязната фаза върху двата материала, които

провокират разлагането на метанол по различни реакционни пътища. Това предположение е в съгласие с данните от Moessbauer анализа, където се регистрират желязни частици в различно окислително състояние и дисперсност. За Zn модификации, сходството на

Таблица 17. Привидна активираща енергия (E_a), температура при 50% конверсия ($T_{50\%}$) и селективност до CO, CH₄ и CO₂ при 50% конверсия за различните модификации.

Образец	E_a kJmol ⁻¹	$T_{50\%}$, K	S_{CO}	S_{CH_4}	S_{CO_2}
Fe/ ACP(1123)	63	680	20	64	16
Fe/ACO	89	688	3	83	14
Zn/ ACP(1123)	40	698	77	5	18
Zn/ACO	46	695	93	5	2
ZnFe/ ACP(1123)	92	673	40	27	23
ZnFe/ACO	49	695	44	42	14

привидната активираща енергия, комбинирана с относително висока селективност до CO, показва наличието на подобен тип каталитични центрове, което улеснява предимно разлагането на метанол до синтез газ (Табл. 17). Наблюдаваните разлики в привидната активираща енергия и разпределението на продуктите за двете бинарни модификации (Табл. 17) могат да бъдат индикация за промените в каталитично активните центрове в тях. Като се вземат предвид данните от Moessbauer (Табл. 16), ние допуснахме, че по-високата конверсия върху ZnFe / ACP(1123) е провокирана от образуването на Zn_xFe_{3-x}O₄ ферит със сравнително високо съдържание на Zn. Образуването му е улеснено от използването на активен въглен с по-висока микропористност и по-ниска повърхностна функционалност, какъвто

е АВ, получен от костилки от праскови. Точно обратното, наличието на мезопори и голямо количество повърхностни функционални групи, което е типично за АВ, получен от полиолефинов восък, спомага за агломерацията на металооксидните кристали и затруднява образуването на бинарна шпинелна структура.

3.3. Zn-Fe модификации на АС от отпадни моторни масла

Настоящото изследване е насочено към получаването на висококачествени активни въглени от отработени моторни масла и изследване на техния потенциал като носител за катализатори за разлагане на метанол. Получените активни въглени са обоначени като АСМF или АСМР, когато към използваното моторно масло се добавят съответно фурфурол или каменовъглен пек. Получените катализатори са съпоставени с техните аналози на основата на активен въглен от костилки от праскови (ACP(1123)), които бяха подробно разгледани в раздел 3.1.

Съгласно класификацията на IUPAC изотермите на изходните активни въглени са от I/IV тип, което е типично за материали със смесена микро/мезопореста текстура. АСМF се характеризира с най-висока специфична повърхност и обем на порите, което се дължи на почти

равномерното разпределение на микро- и мезопорите (Табл.18). Наблюдаваното понижаване в $S_{\text{ВЕТ}}$, съчетано със слаби изменения в V_t и повишено съотношение $V_{\text{mes}}/V_{\text{mic}}$ след модифицирането с Fe, вероятно се дължи на отлагане на желязните частици предимно в микропорите на АСМФ. В случая на Zn/АСМФ и ZnFe/АСМФ, промените в специфичната повърхност в сравнение с изходния АСМФ са незначителни, докато V_t и относителната част от мезопорите нарастват (Табл.18). Това показва, че в хода на модифицирането в АСМФ възниква „вторична“ пористост, вероятно поради окислението му по време на разлагане на металния прекурсор. Такъв ефект не се наблюдава при АСМР. Специфичната повърхност за АСМР е по-ниска в сравнение с АСМФ, което се дължи на по-слабо развитата пористост (Табл. 18). Наблюдаваното значително понижаване в $S_{\text{ВЕТ}}$ и V_t , съчетано с понижаване в съотношението $V_{\text{mes}}/V_{\text{mic}}$, след модифициране на АСМР свидетелства за блокиране на порите, вероятно поради отлагане на метал съдържащи частици предимно в мезопорите. Референтният АСР(1123) се характеризира с почти еднакви специфична повърхност и обем на порите в сравнение с АСМР и почти равномерно разпределение на металните частици в микро/мезопорестата структура.

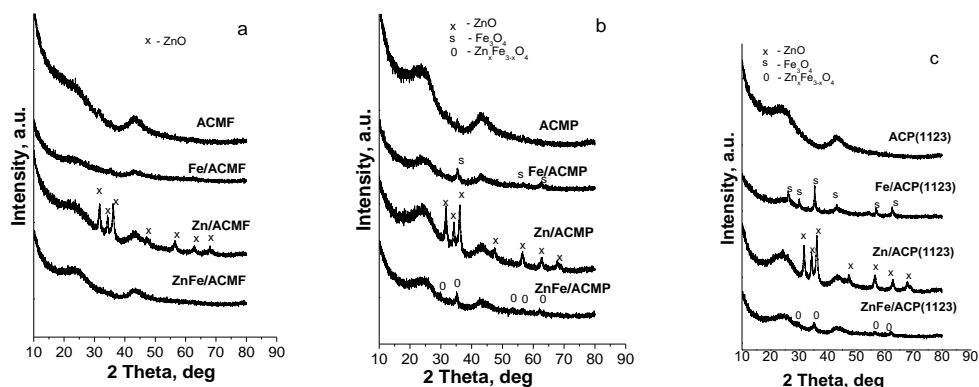
Таблица 18. Данни от азотна физисорбция на изходни активни въглени и техните Fe, Zn и Zn-Fe модификации ($S_{\text{ВЕТ}}$ - специфична повърхност по BET, S_{mi} - специфична повърхност на микропорите, V_t -общ обем на порите, V_{mi} -обем на микропорите, D_{av} -среден диаметър на порите).

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, m ² /g	S_{mi} , m ² /g	V_t , cm ³ /g	V_{mi} , cm ³ /g	D_{av} , nm	ΔS^* , %	ΔV_t^{**} , %	$V_{\text{mes}}/$ V_{mic}
АСМФ	1212	956	0.84	0.39	2.8			1.15
Fe/АСМФ	990	753	0.78	0.31	3.1	18.3	7.1	1.51
Zn/АСМФ	1146	897	0.99	0.37	3.4	5.4	<0	1.67
ZnFe/АСМФ	1118	893	0.90	0.37	3.2	7.8	<0	1.43
АСМР	959	590	0.69	0.25	2.9			1.76
Fe/АСМР	710	520	0.42	0.22	2.4	25.9	39.1	0.91
Zn/АСМР	768	502	0.52	0.21	2.7	19.9	24.6	1.47
ZnFe/АСМР	697	515	0.42	0.21	2.5	27.3	39.1	1.00
АСР(1123)	1258	1116	0.61	0.45	1.9			0.35
Fe/ АСР(1123)	772	680	0.44	0.34	2.3	38.6	27.8	0.29
Zn/ АСР(1123)	982	853	0.51	0.37	2.1	21.9	16.3	0.37
ZnFe/ АСР(1123)	965	866	0.46	0.35	1.9	23.3	24.6	0.31

*Промени в специфичната повърхност на въглеродните носители (АС) след модифициране (M/АС; M=Zn, Fe or ZnFe) изчислени като $\Delta S=(S_{\text{ВЕТ}}(\text{AC})- S_{\text{ВЕТ}}(\text{M/AC}))*100/ S_{\text{ВЕТ}}(\text{AC})$ ** Промени в общия обем на порите на въглеродните носители (АС) след модифициране (M/АС; M=Zn, Fe or ZnFe) изчислени като $\Delta V_t=(V_t(\text{AC})- V_t(\text{M/AC}))*100/ V_t(\text{AC})$.

XRD дифрактограмите на изходните активни въглени (Фиг.16) се състоят от широки рефлексии при 24.5° and 43.2° 2 θ , които се свързват с въглеродната структура. Рефлексите са по-

широки за ACMF, което свидетелства, че наличието на фурфурол във въглеродния прекурсор провокира образуването на аморфна въглеродна фаза.



Фигура 16. XRD ифрактограми на изходни и модифицирани ACMF (a), ACMP (b) и ACP (1123) (c).

Тези структурни особености на ACMF вероятно предизвикват образуването на “вторична” пористост в него по време на модифициращата процедура. При всички Fe модификации се наблюдава присъствие на кубична Fe_3O_4 фаза, която при Fe/ACMF е с по-висока дисперсност. В дифрактограмите на цинковите модификации се наблюдават интензивни рефлексии, които се свързват с присъствие на хексагонал ZnO. Слабите рефлексии в дифрактограмите на ZnFe бикомпонентни модификации, които са по-слабо видими при ZnFe/ACMF, отговарят на кубична $Zn_xFe_{3-x}O_4$ шпинелна фаза.

Данните от Бьом анализа (Табл.19) показват по-висока повърхностна киселинност за ACMF. Точно обратното, при ACMP са регистрирани предимно карбонилни групи и голямо количество основни функционални групи. Въпреки наличието на повърхностни карбонилни и хидроксилни групи в референтния ACP(1123) образец е установена относително висока базичност. В съответствие с данните от XRD анализа, това вероятно се дължи на по-добре кристализираната базална повърхност на въглена в тези материали. По-подробна

информация за състоянието на желязото в образците е получена чрез Moessbauer спектроскопия Табл.20. Moessbauer спектрите на желязо модифицираните ACMP и ACP(1123) могат да се разложат на два секстета и един дублет. Дублетната част в спектъра, може да се свърже със суперпарамагнитна релаксация на Fe^{3+} съдържащи железни частици, размерът на които е под 10-12 nm. Параметрите на Sx1 съответстват на Fe^{3+} в тетраедрична координация, докато Sx2 се дължи

Таблица 19. Повърхностни киселинни и основни функционални групи на изходни активни въглени.

Характеристики	Образец		
	ACMF	ACMP	ACP(1123)
Киселинни повърхностни функционални групи, meq/g			
Карбоксилни	0.15	0.05	BDL
Лактолни	0.80	BDL*	BDL
хидроксилни	0.18	0.05	0.29
Карбонилни	0.98	1.00	1.07
Базични рупи, meq/g	0.47	1.36	1.04
pH	7.9	8.5	9.4

*BDL – below detection limit

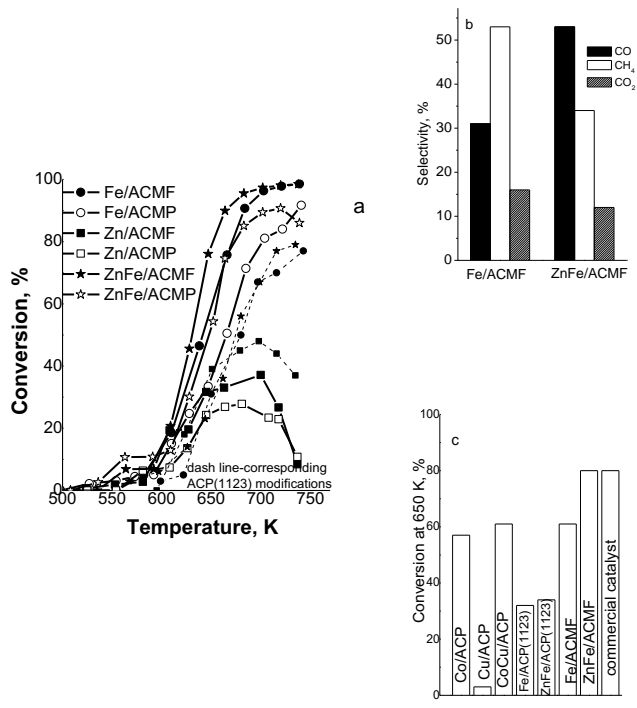
на бързия обмен между Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаедрична координация в магнетитна фаза със среден размер на кристалите над 12-14 nm. Наличието на самостоятелен дублет в спектъра на Fe/ACMF е индикация за по-високата дисперсност на желязната фаза в него.

Таблица 20. Моессбауер параметри на Fe и бикомпонентни Zn-Fe модификации на AC преди и след (cat) каталитичния тест.

Образец	Компоненти	IS, mm/s	QS, mm/s	Heff, T	FWHM, mm/s	G, %
Fe/ACMF	Db- Fe^{3+}_{octa}	0.34	0.84	-	0.57	100
Fe/ACMF_cat	Db- Fe^{3+}_{octa}	0.33	0.82	-	0.59	100
Fe/ACMP	Sx1- Fe^{3+}_{tetra} - $Fe_{3-x}O_4$	0.29	0.01	49.2	0.49	10
	Sx2- $Fe^{2.5+}_{octa}$ - $Fe_{3-x}O_4$	0.58	0.02	45.1	1.00	18
	Db- Fe^{3+}_{octa}	0.35	0.82	-	0.70	72
Fe/ACMP_cat	Sx1- Fe^{3+}_{tetra} , $Fe_{3-x}O_4$	0.29	0.00	48.9	0.52	15
	Sx2- $Fe^{2.5+}_{octa}$, $Fe_{3-x}O_4$	0.67	0.00	45.1	1.00	19
	Sx3- Fe_3C	0.21	0.06	20.5	1.00	7
	Db- Fe^{3+}_{octa}	0.33	0.79	-	0.64	58
Fe/ ACP(1123)	Sx1- Fe^{3+}_{tetra} - $Fe_{3-x}O_4$	0.30	0.00	46.7	1.20	8
	Sx2- $Fe^{2.5+}_{octa}$ - $Fe_{3-x}O_4$	0.60	0.00	42.8	1.84	14
	Db- Fe^{3+}_{octa}	0.33	0.85	-	0.64	78
Fe/ ACP(1123)_cat	Sx- Fe_3C	0.15	0.01	20.9	0.30	4
	Db1- Fe^{3+}_{octa}	0.34	0.79	-	0.58	89
	Db2- Fe^{2+}_{octa}	0.98	0.92	-	0.39	7
ZnFe/ACMF	Db- Fe^{3+}_{octa}	0.34	0.80	-	0.54	100
ZnFe/ACMF_cat	Db- Fe^{3+}_{octa}	0.33	0.84	-	0.58	100
ZnFe/ACMP	Db- Fe^{3+}_{octa}	0.34	0.71	-	0.61	100
ZnFe/ACMP_cat	Sx1- Fe^{3+}_{tetra} , $Zn_xFe_{3-x}O_4$	0.30	0.00	48.9	0.60	3
	Sx2- $Fe^{2.5+}_{octa}$, $Zn_xFe_{3-x}O_4$	0.66	0.00	45.6	0.80	5
	Sx3- Fe_3C	0.18	0.04	20.6	0.48	14
	Db- Fe^{3+}_{octa}	0.34	0.82	-	0.64	78
ZnFe/ ACP(1123)	Db- Fe^{3+}_{octa}	0.35	0.74	-	0.58	100
ZnFe/ ACP(1123)_cat	Db- Fe^{3+}_{octa}	0.34	0.80	-	0.64	100

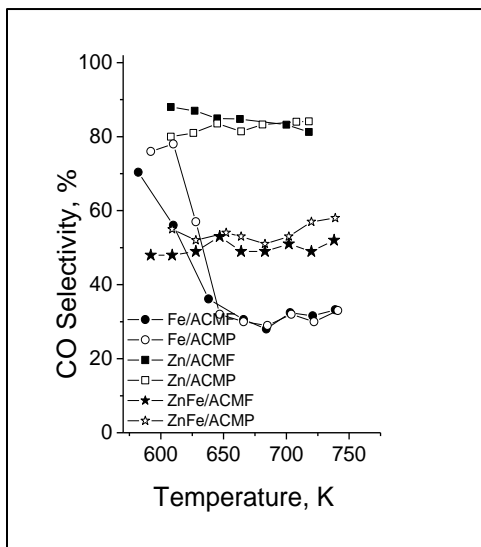
Спектрите на всички Zn-Fe бикомпонентни модификации представляват дублети, параметрите на които могат да се свържат със $Zn_xFe_{3-x}O_4$ с високо съдържание на Zn ($x > 0.8$) в тетраедрични позиции. Относително високата стойност на QS, особено в случая на ZnFe/ACMF, вероятно се дължи на дефекти в шпинелната решетка, поради формиране на кислородни ваканции. Не е

изключено този ефект да бъде промотиран от взаимодействието на феритните частици с въглеродната повърхност, както и с размерни ефекти.



Фигура 17. Температуни зависимости на разлагането на метанол за различни модификации на активните въглени (а), селективност при 80% конверсия на избрани образци (b) и сравнение на конверсията при 650 K на различните въглерод съдържащи катализатори, публикувани в литературата и мед-съдържащ търговски катализатор (с).

(Фиг. 17b, 18). Бикомпонентните материали проявяват подобрена каталитична активност (Фиг. 17a) и CO селективност в сравнение с монокомпонентните железни модификации (Фиг. 17b, 18). Може да се отбележи, че ZnFe/ACMF показва също по-висока каталитична активност



Фигура 18. Селективност до CO за различните модификации на активни въглени получени от отработени моторни масла

На Фиг.17a са представени температурните зависимости на разлагане на метанол върху различни модификации на АВ. Каталитична активност се наблюдава над 600K. Основните въглерод съдържащи продукти са CO, метан и CO₂ в различни съотношения. Температурните профили на всички цинкови модификации се характеризират с максимум при 650-670 K, което отговаря на 20-45% превръщане на метанол с около 80% селективност до CO (Фиг.18), след което се наблюдава бързо дезактивиране (Фиг. 17a). В сравнение с цинковите, железните модификации показват по-добра каталитична активност във високотемпературната област (Фиг.17a), но по-ниска селективност до CO

в разпадане на метанол в сравнение с публикуваните в литературата данни за нанесени върху АВ катализатори както и в сравнение с търговски Cu- съдържащ катализатор (Фиг.17c). Не е изключено по-високата каталитична активност (Фиг.17a) и CO селективност (Фиг.17b) на феритните модификации да се дължи на специфичното взаимодействие между йоните в шпинелната феритна решетка. Може да се отбележи, че двата АВ, получени от отработено моторно масло, улесняват образуването на по-активни Fe и ферит модифицирани катализатори в сравнение с АСР. В съответствие с данните от азотната физсорбция, по-

добре развитата мезопористост в изходните въглеродни материали улеснява образуването на по-финодисперсни и достъпни за реагентите активни метални частици. Нещо повече, XRD, Moessbauer измерванията ясно показват, че генерирането на "вторична" пористост по време на модификацията и наличието на повърхностни лактолни и карбоксилни групи, което е типично за АСМФ, провокира образуването на по-равномерно разпределени, високодисперсни, високо активни и стабилни на влиянието на реакционната среда металооксидни частици.

3.4.Меден, цинков и манганов ферити, нанесени върху активен въглен от отпадна биомаса.

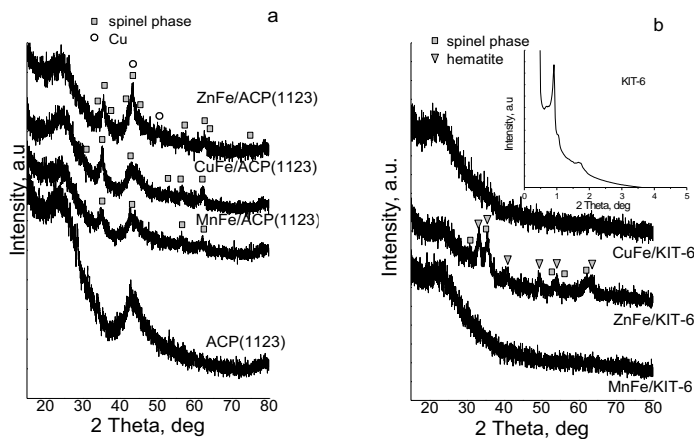
Известно е, че природата на металния йон във ферита, както и положението му в шпинелната структура могат съществено да повлияят всички свойства на феритите. В настоящия раздел е направена съпоставка между нанесени $ZnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ и $MnFe_2O_4$ ферити върху АВ от костилки от праскови (АСР(1123)) и мезопорест силикат тип КИТ-6.

Таблица 21. Азотнофизисорбционни данни: $S_{ВЕТ}$ (специфична повърхност по БЕТ), S_{mi} (специфична повърхност на микропори), V_t - общ обем на порите, V_{mi} - обем на микропорите, D_{av} -среден диаметър на порите).

Образец	$S_{ВЕТ}$, m ² /g	S_{mi} , m ² /g	V_t , cm ³ /g	V_{mi} , cm ³ /g	D_{av} , nm	$\Delta S_{ВЕТ}$, %	ΔV_{tot} , %	V_{mes}/V_{mic}	Данните от азотната физисорбция показват значително понижение на $S_{ВЕТ}$ и V_t на АСР(1123) след модифицирането, което свидетелства за отлагане на метални частици в тях. Слабото понижение в съотношението V_{mes}/V_{mic} за $CuFe/ АСР(1123)$ и $ZnFe/ АСР(1123)$ в сравнение с чист АСР(1123) (Табл. 21), показва предпочетено отлагане на металните частици в мезопорите, докато за $MnFe/АСР$ се наблюдава в голяма степен блокиране на микропорите. За сравнение, при
АСР(1123)	1258	1116	0.61	0.44	1.9			0.35	
$CuFe/$ АСР(1123)	994	885	0.49	0.37	1.9	21	20	0.32	
$MnFe/$ АСР(1123)	1004	893	0.49	0.35	1.9	20	20	0.40	
$ZnFe/$ АСР(1123)	965	866	0.46	0.35	1.9	23	24	0.31	
КИТ-6	872	278	1.23	0.14	8.1			7.78	
$CuFe/КИТ-6$	744	197	1.07	0.10	5.8	15	13	9.70	
$ZnFe/КИТ6$	561	108	0.80	0.05	5.7	36	35	15.00	
$MnFe/КИТ-6$	800	106	1.20	0.05	6.0	8	2	23.00	

$CuFe/КИТ-6$ се наблюдава предимно локализиране на частиците в мезопорите, докато при $ZnFe/КИТ-6$ и особено при $MnFe/КИТ-6$, се регистрира в по-висока степен локализиране и в микропорите (Табл.21).

Като се вземат предвид данните от азотната физисорбция, може да се предположи, че блокирането на микропорите на силикатния носител по време на отлагането на активната фаза затруднява образуването на феритна фаза и води до сегрегация на сравнително големи хематитни и феритни частици на външната повърхност или в близост до отворите на порите. Широките рефлексии в дифрактограмата на $CuFe/ АСР(1123)$ (Фиг. 19а), могат да бъдат отнесени към равнини



Фигура 19. XRD дифрактограми на ACP(1123) (a) и KIT-6 (b) базирани образци.

носителя (Табл.21). Широките дифракционни рефлексии в дифрактограмата на MnFe/ ACP(1123) отговарят на стенно центриран кубичен MnFe_2O_4 със среден размер на кристалитите от 4 nm. В MnFe/KIT-6 се регистрира формирането на фино дисперсна аморфна фаза вероятно поради блокирането ѝ в микропорите на силикатния носител (Табл. 21, Фиг.19b).

Данни от Moessbauer анализа са представени в Табл.22. Moessbauer спектърът на изходния CuFe/ ACP(1123) представлява наслагване на дублет (Db) и 3 секстета (Sx). Параметрите на Sx1 и Sx2 отговарят съответно на тетраедрично и октаедрично координирано желязо в магнетитна структура. Наличието на квадруполно разцепване, особено за Sx2, показва че магнетитът е заместен с мед. Третият секстетен компонент (Sx3) може да се дължи на адитивни ефекти на по-малките магнетитни частици, Fe^{3+} йони на повърхността на неструктурираните CuFe_2O_4 и/или Fe^{3+} йони, заобиколени от по-голям брой свободни ваканции (и/или Cu^{2+} йони). Дублетната част от спектъра показва наличие на финодисперсни (под 10-12 nm) Fe^{3+} съдържащи наночастици със суперпарамагнитно поведение (SPM). Очевидно, въглеродният носител промотира сегрегирането на редуцираната фаза (Cu^0 и $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) и ограничава формирането на стехиометрична мед феритна фаза, което е в съгласие с данните от XRD анализа.

Таблица 22. Moessbauer параметри на ACP(1123) и KIT-6 модификации преди и след (cat) каталитичния тест.

Образец	Компоненти	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} , T	FWHM, mm/s	G, %
CuFe/ ACP(1123)	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}}$, $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	-0.03	48.0	0.53	8
	Sx2- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}}$, $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.58	-0.10	44.8	0.58	9
	Sx3- $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.40	0.06	40.2	1.80	18
	Db- SPM	0.33	0.81	-	0.62	65

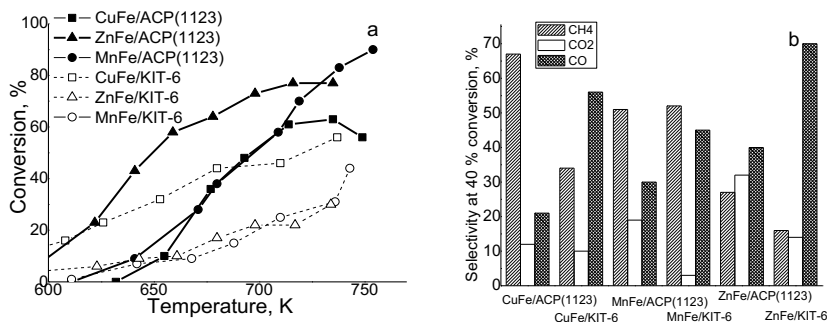
на кубичен CuFe_2O_4 със среден размер на кристалитите от 8 nm. Различават се и пиковете на примеси от метална Cu със среден размер на кристалитите от 2 nm, вероятно поради редуциращата активност на въглеродния носител по време на процедурата на получаване. Точно обратното, отсъствието на рефлексии в дифрактограмата на CuFe/KIT-6 (Фиг. 19b), показва висока дисперсност на нанесената металооксидна фаза, вероятно поради стабилизиране в мезопорите на

ZnFe/ ACP(1123)	Db - Fe ³⁺ _{octa} , Zn _y Fe _{3-y} O ₄	0.35	0.74	-	0.58	100
MnFe/ ACP(1123)	Sx1-Fe ³⁺ _{tetra} , MnFe ₂ O ₄	0.44	0.00	45.9	0.90	9
	Sx2-Fe ³⁺ _{octa} , MnFe ₂ O ₄	0.40	0.00	41.0	0.90	13
	Db-SPM	0.32	0.86	-	0.62	78
CuFe/ KIT-6	Db-SPM	0.32	0.82	-	0.60	100
ZnFe/KIT-6	Sx1 - Fe ³⁺ _{octa} - α-Fe ₂ O ₃	0.33	-0.11	50.4	0.50	15
	Sx2 - Fe ³⁺ _{tetra} - Zn _x Fe _{3-x} O ₄	0.30	0.00	46.6	1.00	21
	Sx3 - Fe ^{2.5+} _{octa} - Zn _x Fe _{3-x} O ₄	0.64	0.00	43.5	1.20	10
	Db - Zn _y Fe _{3-y} O ₄	0.34	0.67	-	0.51	54
MnFe/KIT-6	Db-SPM	0.32	0.84	-	0.55	100
CuFe/ ACP(1123)_cat	Sx1-Fe ³⁺ _{tetra} , Fe ₃ O ₄	0.28	0.00	47.5	0.45	4
	Sx2-Fe ^{2.5+} _{octa} , Fe ₃ O ₄	0.80	0.00	45.4	0.45	5
	Sx3-Fe ₃ C	0.16	0.00	20.7	0.47	17
	Db- SPM	0.34	0.76	-	0.65	74
CuFe/ KIT-6_cat	Db-SPM	0.34	1.00	-	0.68	100
ZnFe/ ACP(1123)_cat	Db1 - Fe ³⁺ _{octa} , Zn _y Fe _{3-y} O ₄	0.36	0.68	-	0.50	46
	Db2 - SPM	0.37	1.12	-	0.73	54
MnFe/ ACP(1123)_cat	Sx1-Fe ³⁺ _{tetra} , Fe ₃ O ₄	0.28	0.00	46.4	0.50	5
	Sx2-Fe ^{2.5+} _{octa} , Fe ₃ O ₄	0.74	-0.03	45.2	0.54	8
	Db- SPM	0.36	0.79	-	0.61	87
MnFe/KIT-6_cat	Db-SPM	0.33	0.92	-	0.62	100

След каталитичния тест (Табл. 22) се регистрира нов секстетен компонент, който се дължи на Fe₃C, което доказва разпадане на ферита под влияние на редукционната реакционна среда. За сравнение, Moessbauer спектърът на CuFe/KIT-6 представлява само дублет, което потвърждава данните от XRD и азотно физисорбционните измервания за стабилизиране на по-финодисперсна фаза в микро/мезопорите на силикатния носител. В този случай след каталитичния тест не се наблюдават промени в активната фаза (Табл.22). Спектърът на изходния MnFe/ ACP(1123) се състои от два секстета, типични за MnFe₂O₄ фаза, което е в съгласие с XRD данните (Фиг. 19а, Табл. 22). Разширението на секстетите може да се обясни с наличието на частици с различен размер. Относително голямата дублетна част в Moessbauer спектъра на MnFe/ ACP(1123) (около

78%) показва наличие на значително количество финодисперсни (по 10-12 nm) Fe^{3+} съдържащи частици. Тяхното образуване вероятно се дължи на блокирането им предимно в микропорите на АСР(1123) носителя (Табл.21). Тази тенденция е още по-ясно изразена за образец MnFe/KIT-6, където Moessbauer спектърът се състои единствено от дублетен компонент. След каталитичния тест (Табл. 22) феритната фаза в изходния MnFe/ АСР(1123), отговаряща на секстетната част в спектъра, е почти напълно разложена до магнетит. Точно обратното, при MnFe/KIT-6 не се наблюдават промени с активната фаза. Спектърът на изходния ZnFe/ АСР(1123) представлява квадруполен дублет с хиперфини параметри характерни за $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ферит с относително високо съдържание на цинк ($x > 0.8$) (Табл. 22). Запазването на спектъра след каталитичния тест (Табл.22), показва стабилизиране на феритната фаза под влияние на реакционната среда. За сравнение, Moessbauer спектърът на ZnFe/KIT-6 (Табл.22) е съставен от три секстета. Параметрите на $Sx1$ с относително тегло от 15% отговаря на Fe_2O_3 , което е в съответствие с данните от XRD анализа. Останалите два секстета с относително високо FWHM и $G = 31\%$ могат да се свържат с нестехиометричен $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ферит с относително ниско съдържание на Zn. Параметрите на дублетната част в спектъра са типични за феритна фаза с висока степен на заместване на Zn. Промените в спектъра след каталитичния тест (Табл. 22), показват редукиционни промени на активната фаза под влияние на реакционната среда с формиране на финодисперсни железни оксиди и/или карбиди (Табл. 22).

На Фиг.20а е представена каталитичната активност в разлагането на метанол върху различните модификации. Всички материали показват каталитична активност над 600К, като регистрираните въглерод съдържащи продукти са CO, CH_4 и CO_2 в различни съотношения (Фиг.20b). Сред материалите на основата на KIT-6, най-добра каталитична активност и относително висока селективност до CO и CH_4 е показана за CuFe/KIT-6. Съгласно XRD, Moessbauer и азотно физисорбционните измервания (Фиг.19,Табл. 21,22), това може да бъде свързано с формирането на финодисперсни CuFe_2O_4 частици, почти равномерно разпределени в микро-мезопорите на силикатната матрица. Тази особеност предпазва феритните частици на промени под влияние на реакционната среда, което добре се илюстрира с Moessbauer спектри на отработените катализатори (Табл. 22). Можем да предположим, че предпочитаното разположение на медните йони на най-достъпните за реактантите октаедрични позиции в инверсната CuFe_2O_4 шпинела структура провокира активността на Cu^{2+} - Cu^{1+} редокс-двойки, които осигуряват висока каталитична активност при относително ниска температура. Въпреки това, Се-Fe модификацията не проявява висока каталитична активност, когато като носител се използва АСР(1123). В съответствие с физикохимичните измервания, това може да се дължи на ограниченото образуване на CuFe_2O_4 върху носител с висока редукиционна способност, какъвто е АСР(1123). Тук, по време на процедурата на получаване на катализатора, се наблюдава



Фигра 20. Температурна зависимост на конверсията на метанол (a) и разпределението на продуктите при 40% конверсия (b) за различните образци.

ZnFe₂O₄ шпинел осигурява активността предимно на разположените в октаедрична позиция Fe³⁺-Fe²⁺ редокс-двойки. Преобладаващото локализиране на металооксидните частици в мезопорите на ACP(1123) изглежда улеснява образуването на достъпни фино дисперсен ZnFe₂O₄ (Фиг. 19, Табл. 21,22). Освен това, значително ниската редукционна способност на тази феритна фаза осигурява нейната стабилност и в условията на въздействие на редуциращата реакция среда дори в присъствието на въглероден носител, което е добре илюстрирано от Moessbauer спектрите след каталитичния тест (Табл. 22). Това осигурява изключително висока каталитична активност за ZnFe/ ACP(1123) (Фиг. 20). В съответствие с данните от азотната физсорбция, Moessbauer и XRD (Табл.21,22 и Фиг. 19), може да се заключи, че блокирането на активната фаза в микропорите на KIT-6 носителя затруднява образуването на ZnFe₂O₄ фаза и провокира сегрегацията на по-слабо активна Fe₂O₃ фаза. В случая на смесен MnFe₂O₄ шпинелен ферит (Фиг. 20), частичното заместване на Mn²⁺ йони в тетраедрична позиция принуждава миграцията на Fe²⁺ йони в октаедрична позиция, което осигурява активност на Fe²⁺-Fe³⁺ редокс двойките. Може да се очаква, че заместването с по-големите Mn²⁺ йони вероятно разширява шпинелната решетка, което потиска електронния обмен в Fe²⁺-Fe³⁺ редокс-двойките и води до по-ниска каталитична активност и някои различия в селективността в сравнение с ZnFe₂O₄. Значително по-ниската каталитична активност на MnFe₂O₄ частици, нанесени върху KIT-6 в сравнение с ACP, вероятно е провокирана от тяхната по-слаба достъпност за молекулите на реактанта, поради преобладаващото им локализиране в микропорите на силикатната матрица (Табл. 21).

ИЗВОДИ:

1. Свойствата на Ce-Ti мезопорести оксиди, получени чрез темплейтен хидротермален метод или чрез утаяване с урея могат успешно да се регулират чрез вариране на съотношението Ce/Ti, а в случая на хидротермален синтез и чрез температурата на хидротермалната обработка. В сравнение с хомогенното утаяване с урея, хидротермалният метод води до образуване на по-хомогенни, с подобрена дисперсност и развита мезопористост материали, но тяхната по-висока степен на

сегрегиране на относително големи и слабо активни Cu⁰ и дефектни Cu_xFe_{3-x}O₄ наночастици, които се разлагат и под влияние на реакционната среда с образуване на Fe₃C (Табл. 22). Очевидно, преобладаващото локализиране на Zn²⁺ йони в тетраедричните позиции на нормален

дефектност променя киселинно-базичните им свойства, което предизвиква по-ниска каталитична активност и селективност в разлагане на метанол.

2. По-висока каталитична активност и селективност в разлагане на метанол до синтез газ се постига при използването на материали с относително ниското съотношение Ce/Ti . Това се дължи на стабилизиране на високо дисперсни CeO_2 частици, върху кислородните ваканции в TiO_2 , което осигурява висока специфична повърхност и обем на порите, съчетани с предимно Люисова киселинност и отлична кислородна мобилност. Повишаването на температурата на хидротермалния синтез улеснява формирането на по-големи частици от индивидуалните оксиди, което затруднява близкия контакт между тях.

3. Установено е, че каталитичните свойства на мед-церий-титаново оксидни материали се определят от активността на CuO кристали и улеснен електронен преход в „спрегнати“ Ti-Ce-Cu редокс центрове в интерфейсия слой, които могат да бъдат контролирани посредством използвания метод на нанасяне на медната фаза.

4. Ограниченото вмъкване на изолирани медни йони в решетката на носителя при използването на импрегнираща техника, осигурява образуването на сравнително малък брой достъпни, лесно редуцируеми и силно активни каталитични центрове. Тяхното каталитичното поведение се определя главно от активността на "спрегнати" Ti-Ce-Cu редокс центрове в интерфейсия слой.

5. Специфичното взаимодействие на медно амонячния комплекс с функционалните групи от повърхността на носителя по време на модифициране чрез "хемосорбция-хидролиза" улеснява образуването на еднородни и много финодисперсни CuO частици, което осигурява по-висока каталитична активност. Каталитичната активност в тройните композити се контролира по сложен механизъм от съотношението Ce / Ti на носителя чрез генериране на повърхностна функционалност и кислородни ваканции, структурни и текстурни промени на носителя и промени в електроотрицателността на йоните в близост до нанесената медна фаза.

6. Хидротермалният метод с помощта на темплейт и хомогенно утаяване с урея са подходящи техники за синтез на наноструктурирани мезопорести $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ бикомпонентни материали с различно Zr/Ti съотношение.

7. Различията във фазовия състав на образците, получени чрез различни техники, се свързват с различия в механизма на тяхното формиране. Бавното освобождаване на амоняк по време на утаяването с урея, провокира по-хомогенно инкорпориране на Zr^{4+} йони в първоначално утаяващия се $\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ гел, което води до по-високодисперсни образци. Хидротермалният метод не изключва твърдофазно взаимодействие между индивидуалните TiO_2 и ZrO_2 оксиди, което води до получаване на материали с по-висока кристалност и добре дефинирана мезопореста текстура, които могат да се контролират чрез Zr/Ti отношение и температурата на хидротермалния синтез.

8. За първи път е демонстрирано, че повишаването на каталитичната активност на бикомпонентните ZrO_2-TiO_2 материали е свързано с подобряване на текстурните характеристики. Формирането на споделени Ti-O-Zr връзки провокира образуването на Ti^{3+} и кислородни ваканции и редуцира броя на Люисовите киселинни центрове, което понижава специфичната каталитична активност и променя селективността в разлагането на метанол.

9. Каталитичните свойства на тройни $CuO-ZrO_2-TiO_2$ композити се определят от улеснен електронен трансфер в Cu-Zr-Ti „интерфейсен слой“. Ролята на този „интерфейсен слой“ в катализа се контролира от съотношението Zr/Ti и от използвания метод за модифициране. Високата каталитична активност на тройните композити получени чрез техника импрегниране, се свързва както с подобрените текстурни характеристики, така и със специфичното взаимодействие на меднооксидните частици с носителя. По-високата дисперсност на медта в модификациите, получени чрез техника „хемосорбция-хидролиза“ промотира каталитичната активност при пониска температура, но бързите редукиционни промени с меднооксидните частици под влияние на реакционната среда водят до бърза дезактивация.

10. Активни въглени, получени от костилки от праскови, могат да бъдат подходящ носител за получаване на ефективни катализатори за разлагане на метанол с потенциално използване в производството на водород. Демонстрирано е, че състоянието на нанесените металооксидни частици може лесно да се регулира чрез промени в процедурата на получаване на активния въглен, но този ефект силно зависи от вида на метала, текстурните характеристики. Показано е, че $ZnFe_2O_4$ фаза е значително по-подходяща в сравнение с мед- и манган съдържащите ферити за получаване на високо активни катализатори. Формирането на феритната фаза силно зависи от текстурните характеристики и редукиционните свойства на въглеродния носител.

11. Активни въглени от полиолефинов восък, също могат да се използват като носител за стабилизиране на наноразмерни моно- и бикомпонентни желязо и цинк оксидни частици. Те се характеризират с по-висока мезопористост и повърхностна функционалност в сравнение с тези, получени от костилки от праскови. Тези особености водят до понижаване на дисперсността на металооксидните частици, редуциране на степента на заместване на цинк във феритната фаза и влошаване на каталитичната активност.

12. За първи път са получени висококачествени активни въглени на основата на отработени моторни масла и е изследван техният потенциал като носители на катализатори за разлагане на метанол. Добавянето на фурфурол към прекурсора улеснява образуването на по-силно аморфен активен въглен с по-големи специфична повърхност и обем на порите и по-висока повърхностна киселинност в сравнение с въглеродните материали, получени чрез добавянето на каменовъглен пек. В сравнение с активните въглени, получени от костилки от праскови, активните въглени на основата на моторни масла се характеризират с по-висока мезопористост, която осигурява по-

висока достъпност на реактантите до нанесените върху тях металооксидни частици и в резултат на това, подобрена каталитична активност.

ПРИНОСИ

► Доказано е, че каталитичните свойства на мед-церий-титаново оксидни материали се определят от активността на CuO кристалити или улеснен електронен преход в „спрегнати“ Ti-Ce-Cu редокс центрове в интерфейсия слой, което може да се контролира чрез използвания метод на получаване и съотношението Ce/Ti в образците. За първи път е показан различен механизъм на формиране на активните центрове в зависимост от метода на нанасяне на меднооксидната фаза върху Ce-Ti оксиди.

► Направено е задълбочено изследване върху изясняване на възможностите за оползотворяване на отпадни материали (костилки от праскови, полиолефинов восък и отработени моторни масла) за получаване на активни въглени и тяхното потенциално приложение като носители на ефективни катализатори за разлагане на метанол. Доказано е, че състоянието на нанесените металооксидни частици може лесно да се регулира чрез промени в прекурсора и процедурата на получаване на активния въглен, което разкрива големи възможности за синтез на катализатори с регулируеми свойства с подчертан икономически и екологичен ефект.

Научни публикации, включени в дисертацията

1. Tsoncheva T., Mileva A., Issa G., Dimitrov M., Kovacheva D., Henych J., Scotti N., Kormunda M., Atanasova G., Stengl V., Template-assisted hydrothermally obtained titania-ceria composites and their application for sustainable environment protection, Appl. Surf. Sci. 2017, 396, 1289–1302.
2. Mileva A., Issa G., Henych J., Štengl V., Kovacheva D., Tsoncheva T., Ceria and titania oxides obtained by urea assisted homogeneous hydrolyses method as catalysts for environmental protection: Effect of Ti/Ce ratio, Bulg. Chem. Commun. 2017, 49, 77–83.
3. Mileva A., Issa G., Henych J., Štengl V., Kovacheva D., Tsoncheva T., Effect of preparation procedure on the formation of nanostructured mesoporous TiO₂-CeO₂ catalysts for ethyl acetate total oxidation and methanol decomposition, Bulg. Chem. Commun. 2016, 48, 115-119.
4. Tsoncheva T., Mileva A., Issa G., Henych J., Tolasz J., Dimitrov M., Kovacheva D., Atanasova G., Šteng V., Mesoporous copper-ceria-titania ternary oxides as catalysts for environmental protection: Impact of Ce/Ti ratio and preparation procedure, APPL CATAL A-GEN 2020, 595, 117487.
5. Tsoncheva T., Mileva A., Issa G., Dimitrov M., Kovacheva D., Henych J., Kormunda M., Scotti N., Slušná M., Tolasz J., Štengl V., Titania and zirconia binary oxides as catalysts for total oxidation of ethyl acetate and methanol decomposition, J. Environ. Chem. Eng. 2018, 6, 2540–2550.
6. Issa G., Mileva A., Dimitrov M., Henych J., Štengl V., Tsoncheva T., Titania doped with ceria and zirconia mesoporous nanocomposites: preparation, characterization and application in catalysis, Nanosci Nanotechnol. 2017, 17, 18-22.
7. Mileva A., Tsoncheva T., Issa G., Dimitrov M., Kovacheva D., Henych J., Nanosized mesoporous CuO-CeO₂-TiO₂ and CuO-ZrO₂-TiO₂ composites as catalysts for methanol decomposition: effect of modification procedure, J. Chem. Technol. Metall. -Приета за печат (публикуване през 2021г.).
8. Tsoncheva T., Mileva A., Tsytarski B., Paneva D., Spassova I., Kovacheva D., Velinov N., Karashanova D., Georgieva B., Petrov N., Activated carbon from Bulgarian peach stones as a support of catalysts for methanol decomposition, Biomass Bioenergy 2018, 109, 135–146.

9. Tsoncheva T., Mileva A., Paneva D., Kovacheva D., Spassova I., Nihtianova D., Markov P., Petrov N., Mitov I., Zinc ferrites hosted in activated carbon from waste precursors as catalysts in methanol decomposition, *Microporous Mesoporous Mater.* 2016, 229,59-67.
10. Tsoncheva T., Mileva A., Marinov S., Paneva D., Velinov N., Spassova I., Kosateva A., Kovacheva D., Petrov N., Activated carbons from used motor oil as catalyst support for sustainable environmental protection, *Microporous Mesoporous Mater.* 2018, 259, 9.
11. Tsoncheva T., Issa G., Mileva A., Ivanova R., Dimitrov M., Spassova I., Kovacheva D., Paneva D., Velinov N., Tsyntsarski B., Petrov N., Copper, zinc and manganese spinel ferrites hosted in activated carbon from waste biomass as catalysts for hydrogen release from methanol, *Bulg. Chem. Commun.* 2017, 49, Special Edition B, 167 – 175.
12. Mileva A., Issa G., Henych J., Tsoncheva T., *Jornal of International Scientific Publications, Nanostructured mesoporous tio2 doped with CeO2 and ZrO2 obtained by urea assisted homogeneous hydrolyses method as catalysts for hydrogen production, Ecology & Safety*, 2019, 13, ISSN 1314-7234.
13. Mileva A., Tsoncheva T., Issa G., Dimitrov M., Kovacheva D., Henych J., Mesoporous nanostructured copper- zirconium-titanium mixed oxides as catalysts for hydrogen production: effect of phase composition“- сборник с доклади от 8-ми Сръбско-Хърватски-Словенски симпозиум за зеолити-03.10.2019.

Списък на забелязани цитати върху публикациите, включени в дисертацията

Tsoncheva, T.S., Issa, G.S., Mileva, A.B., ...Tsyntsarski, B.G., Petrov, N.V. Copper, zinc and manganese spinel ferrites hosted in activated carbon from waste biomass as catalysts for hydrogen release from methanol *Bulgarian Chemical Communications*, 2019, 49, pp. 167-175

1. Petrova, T., Velinov, N., Filkoa, D., Petrov, N., Mitov, I. Synthesis and characterization of supported spinel ferrite catalysts, *Jornal of Chemical Technology and Metallurgy*, 53(6), 2018, 11861194.

Tsoncheva, T., Mileva, A., Tsyntsarski, B., ...Georgieva, B., Petrov, N. Activated carbon from Bulgarian peach stones as a support of catalysts for methanol decomposition, *Biomass and Bioenergy*, 2018, 109, pp. 135-146

1. Foong, S. Y., Liew, R. K., Yan, Y., (...), Peng, W. Lam, S.S., Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions, *Chemical Engineering Journal*, 389, 2020, 124401.
2. Shah, A.I., Din Dar, M., Bhat, R.A., (...), Singh, K., Bhat, S.A. Prospectives and challenges of wastewater treatment technologies to combat contaminants of emerging concerns, *Ecological Engineering*, 152, 2020, 105882.
3. Tsoncheva, T. Spassova, I., Issa, G. (...) Dimitrov, M. Petrov, N. Ni0.5M0.5Fe2O4 (M= Cu, Zn) Ferrites Hosted in Nanoporous Carbon from Waste Materials as Catalysts For Hydrogen Production, *Waste and Biomass Valorization*, 2020, (Article in press)
4. Motejadded Emrooz, H. b. Maleki, M., Rashidi, A. Shokohimehr, M., Adsorption mechanism of cationic dye on biomass- derived micro- and mesoporous carbon: structural, kinetic and equilibrium insight, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020 (Article in Press).
5. Reza, M. S., Yun, C.S., Afroze, S., Taweekun, K. Azad, A.K., Preparation of activated carbon from biomass and it's application in water and gas purification, a review, *Ara Journal of Basic and Applied Sciences*, 2020, 27(1), 208238.
6. Nasrollahzadeh, M., Shafiei, N. Nezafad, Z., Soleimani, F., Varma, R.S. Valorisation of Fruits, their juices and residues into valuable (nano)materials for applicatios in chemical catalysis and environment, *Chemical Record*, 2020.
7. Rahma, N.A., Kurnaiasari, A., Setyo Pambudi, Y.D., Zulfia, A., Hudaya, C. Characteristics of corncob-originated activated carbon using two different chemical agent, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, 622(1), 012030.
8. Rodrigez-Sanches, S. Riz,, B. Martinez-Blanco, D. Blanco, J., Fuente, E. Sustainable thermochemical single-step process to obtain magnetic activated carbons from chestnut industrial wastes, 2019, *ACS Sustainable Chemistry and Engeneering*, 2019, 7(20), 17293-17305.
9. Tsoncheva, T., Tsyntsarski, B., Ivanova, R., Mitov, I., Petrov, N., NixZn1-xFe2O4 modified activated carbons from industrial waste as catalysts for hydrogen production, *Microporos and Mesoporous Materials*, 2019, 285, 96-104.
10. Tsoncheva, T., Spassova, I., Ivanova, R., Tsyntsarski, B., Petrov, N., Valorization of coal treatment residues as a host matrix of nanosized nickel, copper, and zinc ferrites, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2019, 127(2), 691-703.
11. Ikhlaq, A., Aslam, T., Zaar, A.M., Javed, F., Munir, H.M.S., Combined ozonation and adsorption system for the removal of heavy metals from municipal wastewater; Effect of COD removal, *Desalination and Water Treatment*, 2019, 159, 304-309.
12. Grycova, B., Prysycz, A., Lestinsky, P., Chamradova, K., Influence of potassium hydroxide and method of carbonization treatment in garden and corn waste microwave pyrolysis, *Biomass and Bioenergy*, 2018, 118, 40-45.
13. González-Domínguez, J.M., Fernández-González, M.C., Alexandre-Franco, M., Gómez-Serrano, V. How does phosphoric acid interact with cherry stones? A discussion on overlooked aspects of chemical activation, *Wood Science and Technology*, 2018, 52(6), 1645-1669.

14. Kasperiski, F.M., Lima, E.C., Umpierres, C.S., dos Reis, G.S., Thue, P.S., Lima, D.R., Dias, S.L.P., Saucier, C., da Costa, J.B., Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: Highly efficient removal of captopril from aqueous solutions, *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197, 919-929.
15. Alguacil, F.J., Alcaraz, L., García-Díaz, I., López, F.A., Removal of Pb²⁺ in wastewater via adsorption onto an activated carbon produced from winemaking waste, *Metals*, 2018, 8(9), 697.

Tsoncheva, T., Mileva, A., Marinov, S.P., ...Kovacheva, D., Petrov, N. Activated carbons from used motor oil as catalyst support for sustainable environmental protection, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 259, 9-16

1. Yoshikiwa, Y. Teshima, K., Futamura, R. Neimark, A.V., Kaneko, K., Structural mechanism of reactivation with steam of pitch-based activated carbon fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 578, 422-430.
2. Waribam, P., Ngo, S.D., Tran, T.T.V., Guan, G., Samart, C., Waste biomass valorization through production of xylose-based porous carbon microspheres for supercapacitor application, *Waste Management*, 2020, 105, 492-500.
3. Tsoncheva, T. Spassova, I., Issa, G. (...) Dimitrov, M. Petrov, N. Ni_{0.5}M_{0.5}Fe₂O₄ (M= Cu, Zn) Ferrites Hosted in Nanoporous Carbon from Waste Materials as Catalysts For Hydrogen Production, *Waste and Biomass Valorization*, 2020, (Article in press)
4. Tsoncheva, T., Tsyntsarski, B., Ivanova, R., Mitov, I., Petrov, N., Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ modified activated carbons from industrial waste as catalysts for hydrogen production, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 285, 96-104.
5. Tsoncheva, T., Spassova, I., Ivanova, R., Tsyntsarski, B., Petrov, N., Valorization of coal treatment residues as a host matrix of nanosized nickel, copper, and zinc ferrites, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2019, 127(2), 691-703.
6. Sun, Z., Srinivasakannan, C., Liang, J., Duan, X., Preparation and characterization of shiitake mushroom-based activated carbon with high adsorption capacity, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2019, 44(6), 5443-5456.
7. Afanaseva, O.V., Mingaleeva, G.R., Apparatus for receiving activated coal at mini thermal power plants, *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*, 2019, 330(9), 42-50.
8. Jiang, X., Xia, H., Zhang, L., Cheng, S., Zhang, Q., Chen, Q., Hu, W., Synthesis of copper-loaded activated carbon for enhancing the photocatalytic removal of methylene blue, *Journal of Molecular Liquids* 2018, 272, 353-360.
9. Semenova, S.A., Patrakov, Y.F., Klein, M.S., Production of Flotation Agents for Coal Cleaning by the Oxidative Modification of Waste Motor Oils, *Solid Fuel Chemistry*, 2018, 52(4), 247-251.

Tsoncheva T., Mileva A., Paneva D., Kovacheva D., Spassova I., Nihtianova D., Markov P., Petrov N., Mitov I., Zinc ferrites hosted in activated carbon from waste precursors as catalysts in methanol decomposition, *Microporous and Mesoporous Materials* 229 (2016) 59-67.

1. Tsoncheva, T. Spassova, I., Issa, G. (...) Dimitrov, M. Petrov, N. Ni_{0.5}M_{0.5}Fe₂O₄ (M= Cu, Zn) Ferrites Hosted in Nanoporous Carbon from Waste Materials as Catalysts For Hydrogen Production, *Waste and Biomass Valorization*, 2020, (Article in press)
2. Tsoncheva, T., Tsyntsarski, B., Ivanova, R., Mitov, I., Petrov, N., Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ modified activated carbons from industrial waste as catalysts for hydrogen production, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 285, 96-104.
3. Tsoncheva, T., Spassova, I., Ivanova, R., Tsyntsarski, B., Petrov, N., Valorization of coal treatment residues as a host matrix of nanosized nickel, copper, and zinc ferrites, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2019, 127(2), 691-703.
4. Petrova, T. Velinov, N., Filkova, D., Petrov, N., Mitov, I., Synthesis and characterization of supported spinel ferrite catalysts, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2018, 53(6), 1186-1194.
5. Efimov, M.N., Vasilev, A.A., Muratov, D.G., Zemtsov, L.M., Karpacheva, G.P., Metal-carbon C/Co nanocomposites based on activated pyrolyzed polyacrylonitrile and cobalt particles, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 91 (2017) 1766-1770.
6. Giusto, L.A.R., Pissetti, F.L., Castro, T.S., Magalhães, F., Preparation of Activated Carbon from Sugarcane Bagasse Soot and Methylene Blue Adsorption, *Water, Air, and Soil Pollution* 228 (2017) 249.
7. Cruz, M.G.A., de Oliveira, A.P.S., Fernandes, F.A.N., Campos, A.F., Rodríguez-Castellón, E., Fe-containing carbon obtained from ferrocene: Influence of the preparation procedure on the catalytic performance in FTS reaction, *Chemical Engineering Journal* 317 (2017) 143-156.

Tsoncheva T., Mileva A., Issa G., Dimitrov M., Kovacheva D., Atanasova G., Henych J., Štengl V., Scotti N., Kormunda M., , Template-assisted hydrothermally obtained titania-ceria composites and their application as catalysts in ethyl acetate oxidation and methanol decomposition with a potential for sustainable environment protection, *Applied Surface Science* Volume 396 (2017) 1289-1302.

1. Kaplin, I.Y., Lokteva, E.S., Golubina, E.V., Lunin, V.V., Template synthesis of porous ceria-based catalysts for environmental application, *Molecules*, 2020, 25(18), 4244.
2. Ding, X. Liu, H. Chen, J. An, T. Zhao, H., In situ growth of wellaligned Ni-MOF nanosheets of nickel foam for enhanced photocatalytic degradation of typical volatile organic compounds, *Nanoscale*, 2020, 12(17), 9462-9470.
3. Qamaruddin, M., Khan, I., Ajumobi, O.O., Ganiyu, S.A., Qurashi, A., Sulfur doped ceria-titania (S-CeTiO_{4-x}) nanocomposites for enhanced solar-driven water splitting, *Solar Energy*, 2019, 188, 890-897.

4. He, C., Cheng, J., Zhang, X., Pattison, S., Hao, Z., Recent Advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources, *Chemical Reviews*, 2019, 119(7), 4471-4568.
5. Ahmadi, N., Namati, A., Bagherzadeh, M., Synthesis and properties of ceria-doped TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742, 986-995.
6. Wang, M., Wan, M.-F., Wang, Y. M., Wang, L.L., Ouyang, X., DNA assisted synthesis of CeO₂ nanocrystals with enhanced peroxidase-like activity, *CrystEngComm*, 2018, 20(29), 4075-4079.
7. Lu, F., Jiang, B., Wang, J., Yang, Y., Zheng, J. Promotional effect of Ti doping on the ketonization of acetic acid over a CeO₂ catalyst., *RSC Advances*, 7 (2017) 22017-22026.

Tsoncheva, T., Mileva, A., Issa, G., ...Tolasz, J., Štengl, V., Titania and zirconia binary oxides as catalysts for total oxidation of ethyl acetate and methanol decomposition, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2), 2540-2550

1. Ding, X. Liu, H. Chen, J. An, T. Zhao, H., In situ growth of wellaligned Ni-MOF nanosheets of nickel foam for enhanced photocatalytic degradation of typical volatile organic compounds, *Nanoscale*, 2020, 12(17), 9462-9470.
2. Kong, L., Karatchevtseva, I., Zhu, H., Qin, M.J., Aly, Z., Synthesis and microstructure characterization of tetragonal Zr_{1-x}Ti_xO₂(x=0-1) solid solutions, *Journals of Materials Science and Technology*, 2019, 35(9), 1966-1976.
3. Tsetkov, M., Zaharieva, J., Issa, G., Tsoncheva, T., Malinova, M., Cobalt ferrite modified with Hf(IV) as catalysts for oxidation of ethyl acetate, *Catalysis Today*, 2019, Article in Press.