

ОТЧЕТ ПО ПРОЕКТ ЗА НАУЧНО И КАРИЕРНО РАЗВИТИЕ
НАЦИОНАЛНА ПРОГРАМА „МЛАДИ УЧЕНИ И ПОСТДОКТОРАНТИ“ II ЕТАП

Тема: Разработване на високоефективни мултикомпонентни катализатори на основата на активен въглен за устойчиво опазване на околната среда

Участник:

/ гл.ас. д-р Глория Исса /

Научен ръководител:

/ проф. дхн Таня Цончева /

София, Месец, Година

Въведение (включва анотация на представения проект, цели, работна програма, предвидени дейности - до 2 стр.)

Устойчивото опазване на околната среда предвижда развитието на ефективни технологии, които могат не само да сведат до минимум вредните емисии, но и да осигурят пълноценно оползотворяване на отпадните странични продукти. В наши дни транспортният сектор се счита за основен източник на замърсители. Сред тях използваните моторни масла представляват значителен проблем, тъй като не се разграждат и съдържат много опасни вещества, като полициклени ароматни въглеводороди с висок вискозитет, кислород-съдържащи съединения, смоли и лакове и др. Рециклирането на такива отпадни моторни масла е най-често използваният подход за тяхното оползотворяване, но днес се очакват и алтернативни решения. От друга страна, утвърждаващата се тенденция за изчерпване на традиционните източници на горива и енергия в световен мащаб, заедно с проблемите, произтичащи от замърсяването на околната среда, все по-осезателно поставят въпроса за търсене на нови алтернативни източници. Метанолът е перспективен алтернативен източник на енергия поради своята мобилност да се трансформира лесно по различни реакционни маршрути, в резултат на което се получават ценни за индустрията химикали и горива. Съществено предимство е възможността за получаването му по вече добре утвърдени технологии от редица достъпни, включително и възобновяеми алтернативни източници. Каталитичното му разпадане разкрива възможности за получаване на газови смеси, съдържащи CO, водород и метан, които могат да бъдат използвани като гориво в двигателите с вътрешно горене, горивните елементи и газовите турбини. Успешното прилагане на този подход изисква разработването на ефективни катализатори, отличаващи се не само със своята висока активност, стабилност и селективност, но и от икономическа гледна точка, с ниска цена и възможност за работа при относително ниски температури.

Проектът е насочен към фундаментално изследване на възможностите за разработване на високоефективни мултикомпонентни катализатори на основата на активен въглен, синтезиран от отработено моторно масло и полимерни отпадъци (полиетилен терефталат и термопластични фенол-формалдехидни смоли). Отправна точка в планираните изследвания е разкриването на основните свойства на получените активни въглени и тяхното влияние върху следващото им модифициране с хром- и желязооксидна фаза. От практическа гледна точка, интерес представлява приложението на тези композитни материали като катализатори за разпадане на метанол до водород и CO с оглед използването му като алтернативно гориво. От особен интерес е разработването на научно-обоснован подход за контрол на каталитичните свойства чрез задълбочаване на познанието върху природата на каталитично активните центрове и механизма на процеса. Не по-малко значим е и стремежът за понижаване на цената на катализаторите чрез използването на евтини и достъпни преходни метали, както и оптимизиране на свойствата на активната фаза чрез поддържането ѝ във високо дисперсно и подходящо окислително състояние. Изследването на получените материали предвижда комплексно характеризиране на структурните, текстурните, повърхностните, електронните и редокс свойства на композитите чрез използване на подходящи съвременни физикохимични техники (нискотемпературна азотна физисорбция, прахова рентгенова дифракция, Ултравиолетова, Инфрачервена и Мьосбауерова спектроскопии, температурно-програмирана редукция с водород). Резултатите от каталитичните тестове и физикохимичното характеризиране ще изяснят зависимостта между състав, структура

и каталитични свойства на композитите с цел изясняване на природата на каталитично-активните центрове и ролята им в каталитичния процес. Очаква се получените резултати да доведат до нови знания в областта на въглеродните композити и възможността за използването на тези знания в изграждането на научно-обоснован подход за разработване на иновативни материали. Реализирането на проекта би довело до фундаментален принос и нови аспекти на механизма на каталитичното действие, което е предпоставка за успешното разрешаване на екологичните проблеми, свързани с опазване и очистване на околната среда и алтернативните горива. Основен подход за разпространение на резултатите от изследванията ще бъде публикуването им в престижни научни списания с висок импакт фактор, както и представянето им на международни и национални научни форуми.

Резултати и обсъждане (до 10 стр.)

1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1.1. Получаване на активен въглен на основата на отработени моторни масла.

За синтеза на активни въглени е използвано моторно масло след едногодишна употреба. За получаването им е приложен тристадиен процес, който включва модифициране на смес от използвано моторно масло и полимерни отпадъци в тегловно съотношение 1:1 (полиетилен терефталат и термопластични фенол-формалдехидни смоли) (стъпка 1); карбонизация (стъпка 2) и физично активиране (стъпка 3). По време на първия етап, сместа от отработено моторно масло и полимерни отпадъци се обработва при непрекъснато разбъркване чрез добавяне на капки конц. сярна киселина при 433 K. Полученият твърд продукт се обработва с 0.1 N разтвор на NaOH в продължение на 30 минути и се промива с дестилирана вода до неутрално pH. След това, материалът се подлага на карбонизация чрез нагряване при 873 K (скорост на нагряване 10 K min^{-1}) в продължение на 30 минути (стъпка 2). Активирането на получения карбонизиран продукт (стъпка 3) се извършва чрез повишаване на температурата във воден поток от 2 K min^{-1} до температурата на активиране (973 K) в продължение на 30 min. Процесът завършва с охлаждане на реактора в инертна атмосфера и изсушаване на получения активен въглен при 383 K. Получените активни въглени от използвано моторно масло и добавки на полиетилен терефталат и термопластични фенол-формалдехидни смоли са обозначени, съответно като AC_MMT или AC_MMF.

1.2. Модифициране на въглеродни носители с Fe и/или Cr оксидни наночастици.

Описаните в т. 1.1 носители са модифицирани с Fe и/или Cr оксидни наночастици чрез използването на метод на «омокряне». За модифицирането на активните въглени са използвани разтвори на $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. С цел освобождаване на порите и отстраняване на физично адсорбираната вода, въглеродните носители предварително се активират чрез термичната обработка във вакуум при 413 K. Така активираните носители се накапват с разтвор на солите, като обемът съответства на обема на порите на носителите. Получените материали се нагряват във вакуум при 323 K в продължение на 2 часа. Разлагането на използваните соли се осъществява чрез следваща термична обработка в инертна среда при температура 773 K със скорост на нагряване 5 K/min в продължение на 2 часа. За сравнение са получени Fe и/или Cr оксидни наночастици, нанесени върху търговски SiO_2 . Получените модификации са означени като Fe/S, Cr/S и $x\text{Fe}_y\text{Cr}/\text{S}$, съответно за моно-компонентните и би-компонентните системи, където S е означението на съответния въглероден или силикатен носител. Съдържанието на метал в монокомпонентни Fe и Cr образци е 8 wt.%, а в би-компонентните, съответно 2:1, 1:1, 1:2.

1.3. Методи за физикохимично характеризиране на носителите и катализаторите

Всички получени материали бяха изследвани посредством комплекс от физикохимични техники. Специфичната повърхност, порестия обем и разпределението на порите по размер са определени с помощта на физична адсорбция на азот при 77K чрез апаратура Quantachrome NovaWin 1200. Рентгено-фазовият анализ е извършен с помощта на Bruker D8 Advance дифрактометър Cu K α лъчение. Дифузионно-отражателните спектри в областта 200-800 nm са снети при използването на UV-Vis спектрофотометър Jasco V-650. Инфрачервените спектри са снети с помощта на спектрофотометър Bruker Vector 22.

Мьосбауеровите спектри на образците са получени във въздух при стайна температура с Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Germany електромеханичен спектрометър, работещ в постоянно ускоряващ режим. Термогравиметричните промени с катализаторите в условия на температурно-програмирана редукция (TPR-TG/DTG) са изследвани с помощта на NETZSCH апарат. За получаване на количествена информация за съдържанието на различните достъпни повърхностни функционални групи е използвано титруване по метода на Бьом чрез неутрализация с основи с нарастваща сила: NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH и натриев етоксид.

1.4. Каталитично разлагане на метанол

Каталитичните експерименти на разлагане на метанол са проведени в апаратура от поточен тип. Дозирането на метанола се извършва с помощта на термостатиран при 273 К сатуратор, през който се пропуска аргон със скорост 60 ml/ min. Катализаторът (0.055 mg) с размери 0.2- 0.8 mm се разрежда със стъкла в отношение 1: 3. Преди каталитичния експеримент, катализаторът се обработва in-situ в поток от Ar (30 ml/min) за 1 час при 373 К. Експериментите се извършват при парциално налягане на метанола 1.57 kPa и скорост на потока 4.5 h^{-1} в температурен интервал 403-773 К. Анализът на реакционната смес и получените продукти се извършва чрез газов хроматограф SCION, снабден с катарометър и пламъко-йонизационен детектор и капилярна колона PLOT Q (30 m). Като газ- носител е използван аргон.

2. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

2.1. Нискотемпературна физисорбция на азот

Изотермите на нискотемпературна физисорбция на азот на изходните активни въглени (не е показано) се характеризират със стръмен скок при ниско относително налягане P/P_0 и капилярна кондензация при около 0.5 P/P_0 . Съгласно класификацията на IUPAC, изотермите са от I/IV тип, което е типично за материали със смесена микро/мезопореста текстура. AC-MMF се характеризира с най-висока специфична повърхност и обем на порите (Таблица 1). Наблюдаваното понижение в специфичната повърхност, съчетано със слаби изменения в обема на порите и понижаване на микропорестата повърхност след модифицирането с Fe и/или Cr оксидни наночастици, вероятно се дължи на отлагане на метал-съдържащи частици в микропорите на въглеродния носител.

2.2. Прахова рентгенова дифракция (XRD)

Структурата на получените оксидни материали беше изследвана чрез рентгеноструктурен анализ. XRD дифрактограмите на изходните активни въглени (Таблица 2) се състоят от широки рефлексии при 24.5° и $43.2^\circ 2\theta$, които се свързват с въглеродната структура. Рефлексите са по-широки, което свидетелства, че наличието на полиетилен терефталат и термопластични фенол-формалдехидни смоли във въглеродния прекурсор провокират образуването на аморфна въглеродна фаза (Таблица 2). При железните модификации Fe/AC-MMT и Fe/SiO₂ се наблюдават ясно изразени рефлексии при 35.4° , 42.8° , 56.7° и $62.6^\circ 2\theta$. Те могат да бъдат отнесени към (311), (400) (511) и (440) кристалографски равнини на кубична Fe₃O₄ фаза със среден размер на кристалитите 10 nm (Таблица 2).

Таблица 1. Данни от азотна физисорбция на изходни активни въглени, получени от отработено моторно масло и техните Fe, Cr и би-компонентни Fe-Cr модификации (S_{BET} -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).

Sample	S_{BET} , m^2/g	S_{mi} , m^2/g	S_{ext} , m^2/g	V_{t} , cm^3/g	V_{mi} , cm^3/g	D_{av} nm
AC-MMT	427	256	171	0.52	0.11	4.9
Fe/AC-MMT	313	186	127	0.42	0.07	5.3
2Fe1Cr/AC-MMT	360	220	140	0.42	0.09	4.8
1Fe1Cr/AC-MMT	354	202	152	0.44	0.08	5.0
1Fe2Cr/AC-MMT	384	235	149	0.50	0.10	5.3
Cr/AC-MMT	345	196	149	0.47	0.08	5.4
AC-MMF	554	406	148	0.31	0.16	2.3
Fe/AC-MMF	483	372	111	0.25	0.14	2.1
2Fe1Cr/AC-MMF	390	300	90	0.19	0.10	1.9
1Fe1Cr /AC-MMF	385	286	99	0.21	0.11	2.1
1Fe2Cr/AC-MMF	398	317	81	0.20	0.12	2.0
Cr/AC-MMF	495	391	104	0.26	0.15	2.1

При Fe/AC-MMF образца се регистрират Fe_3O_4 и Fe_2O_3 фаза със среден размер на кристалитите около 14 и 33 nm, съответно. Ренгенограмата на Cr/SiO₂ показва рефлексии при 33,6°, 43,5° и 64,3° 2 θ , които са характерни за присъствието на Cr₂O₃ със среден размер на кристалита около 7 nm. В ренгенограмите на моно-компонентните хромни модификации, нанесени върху AC-MMT и AC-MMF не се наблюдават никакви рефлексии, типични за присъствие на хромоксидна фаза, което свидетелства за нейната фина дисперсност. При 1Fe1Cr/AC_MMT се регистрират много широки рефлексии на смесена хром-желязо оксидна шпинална фаза ($\text{Cr}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$), докато при 1Fe1Cr/AC_MMF се наблюдават магнетитни частици със среден размер на кристалитите 7 nm. При материалите с високо съдържание на желязо се регистрира присъствие на CrFe₂O₄ фаза за AC_MMT и аморфна фаза за AC_MMF. Използването на инертен носител (SiO₂) води до получаването на добре кристализирани магнетитни и хематитни частици (Таблица 2).

Таблица 2. Фазов състав, параметри на елементарната клетка и среден размер на кристалитите на Fe, Cr и бикомпонентни Fe-Cr модификации, нанесени върху AC-MMF, AC-MMT и SiO₂.

Sample	Phase composition	Unit cell	Particles size, nm
AC-MMT	amorphous		
Fe/AC-MMT	Fe ₃ O ₄	8.383	10
2Fe1Cr/AC-MMT	CrFe ₂ O ₄	8.415	8
1Fe1Cr/AC-MMT	Cr _{1.5} Fe _{1.5} O ₄	8.411	7
1Fe2Cr/AC-MMT	amorphous	-	-
Cr/AC-MMT	amorphous	-	-
AC-MMF	amorphous	-	-
Fe/AC-MMF	Fe ₃ O ₄	8.384	14
	Fe ₂ O ₃	5.054	33
		13.784	
2Fe1Cr/AC-MMF	amorphous	-	-
1Fe1Cr/AC-MMF	Fe ₂ O ₃	8.347	7
1Fe2Cr/ AC-MMF	amorphous	-	-
Cr/AC-MMF	amorphous	-	-
Fe/SiO ₂	Fe ₃ O ₄	8.383	10
2Fe1Cr/SiO ₂	Cr _{1.5} Fe _{1.5} O ₄	8.411	7
	CrFe ₂ O ₄		below >4
1Fe1Cr/SiO ₂	amorphous	-	-
1Fe2Cr/SiO ₂	Fe ₃ O ₄	8.384	14
	Fe ₂ O ₃	5.054	33
		13.784	
Cr/SiO ₂	Cr ₂ O ₃	8.347	7

2.3. Инфрачервена спектроскопия (FTIR) и Метод на Бьом

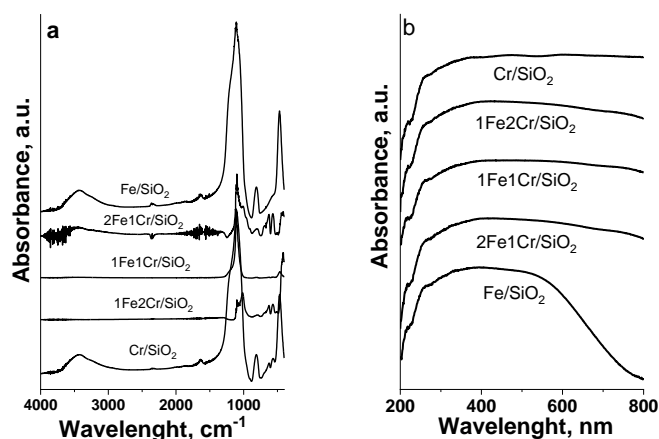
FTIR спектрите на въглеродните образци са изследвани в интервала 4000-400 cm⁻¹. Широката ивица при 3600-3000 cm⁻¹ в спектрите на всички активни въглени (не е показано) се приписва на остатъчна вода или на водород-свързани О-Н валентни трептения. Ивицата при 1675 cm⁻¹ отговаря на ароматни С-С и/или С-О валентни трептения в лактолни и карбонилни групи, докато ивицата при 1526 cm⁻¹ се свързва с СООН валентни трептения. Ивицата при 1054 cm⁻¹ е типична за С-О валентни трептения в различно обкръжение, като киселини, алкохоли, феноли, етери и естери. Ивиците при 790 cm⁻¹ и 670 cm⁻¹ се свързват с С-С деформационни трептения в ароматни и неароматни структури. Наблюдаваните промени във FTIR спектрите на активните въглени, получени от различни прекурсори, показват някои различия в повърхностната функционалност. С цел получаване на повече информация за повърхностната функционалност на въглеродните носители е проведен прецизен анализ чрез метода на Бьом (Таблица 3). Установено е наличието на киселинни (главно карбонилни) и базични групи. За AC-MMF е отчетена по-висока повърхностна киселинност, която се дължи на преимуществено присъствие на лактолни, хидроксилни и карбонилни групи. Точно обратното, при AC-MMT са регистрирани предимно карбонилни групи и голямо количество основни функционални групи. Въпреки наличието на повърхностни карбонилни и хидроксилни групи в AC-MMF образеца е установена и относително висока базичност. В съответствие с данните от XRD анализа, това вероятно се дължи на добре кристализираната базална повърхност на въглена в тези материали.

Таблица 3. Повърхностни киселинни и основни функционални групи на изходни активни въглени.

Характеристики	Образец	
Киселинни повърхностни функционални групи, meq/g		
	АС-ММТ	АС-ММФ
Карбонилни групи	2.53	2.35
Карбонилни групи от лактонен тип	-	0.0074
Хидроксилни групи	-	0.17
Базични групи, meq/g	1.48	1.30
Адсорбция по йод, mg/g	1031	841

2.4. Инфрачервена спектроскопия (FTIR) и дифузионно отразителна ултравиолетова спектроскопия (UV-Vis) на Fe и/или Cr/SiO₂.

Наблюдаваните ивици при 1080, 800 и 450 cm⁻¹ във всички спектри на Fe и/или Cr/SiO₂ са характерни за симетрични и асиметрични вибрации в силикатната решетка (Фиг. 1а). Интерес представлява ивицата при около 960 cm⁻¹, която обикновено се свързва с наличието на дефекти от типа Si-O-M в силикатната структура (М е водороден или метален катион). Не е изключено възстановяването на тази ивица в би-компонентните образци да е свързано с намаляване на взаимодействието на желязните йони със силиката поради появата на нов тип взаимодействие на желязните йони с хромоксидните частици.



Фигура 1. FTIR (а) и UV-Vis (б) спектри на Fe-Cr/SiO₂ материали.

UV-Vis спектърът на моно-компонентния желязен оксид показва широка абсорбционна ивица в областта 240–400 nm, което може да се дължи на суперпозиция на различни характеристики, типични за присъствие на моноядрени Fe³⁺ йони в октаедрична координация, малки (FeO)_n клъстери и/или Fe₂O₃ частици (фиг. 1б). Малката абсорбционна ивица, наблюдавана под 250 nm, вероятно е свързана с наличието на катиони Fe³⁺ в тетраедрична координация. Ивиците с максимуми при около 250–300 и 300–400 nm могат да бъдат свързани с наличието на мономерни катиони на желязото в октаедрична координация, докато ивицата, разположена над 400 nm, е свързана с наличие на Fe₂O₃ частици. Наблюдаваното синьо отместване на тези пикове за Fe/SiO₂ в

сравнение с би-компонентните оксиди показва по-високата дисперсност на железните наночастици в смесени материали и/или взаимодействие между желязо- и хромоксидните частици (фиг. 1б) и тези резултати са в съответствие с данните, получени от XRD анализа. В случая на материалите, модифицирани с хром, ивицата при около 250, 350 и 450 nm е свързана с присъствието на тетраедрично координиран Cr^{6+} в малки моно- или полихромати. Лекото поглъщане над 600 nm се определя от присъствието на Cr^{3+} в йонообменни позиции ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$) или в клъстери Cr_2O_3 или Cr_xO_y . В съответствие с XRD и FTIR данните, наблюдаваните промени в абсорбцията над 350 nm за всички смесени оксиди потвърждават направеното по-горе предположение за съществуването на силно взаимодействие между метални йони и/или подобрена дисперсност на металните оксиди.

2.5. Мьосбауерова спектроскопия

По-подробна информация за състоянието на желязото в образците е получена чрез Мьосбауерова спектроскопия. Характеристичните параметри, изомерно отместване (IS), квадруполно разцепване (QS), ефективно вътрешно магнитно поле (B_{hf}) както и относителната част на всеки компонент (G) са представени в Таблица 4. За сравнение е представени техните SiO_2 аналози.

Таблица 4. Мьосбауерови параметри на Fe-Cr модификации на активни въглени от отработено моторно масло.

Sample	Components	IS, mm/s	IQ (2ε), mm/s	B_{hf} , T	G_{exp} , mm/s	G, %
Fe/AC_MMF	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}} - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.38	-0.17	50.9	0.30	12
	Sx2- $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}} - \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	0.01	48.6	0.50	37
	Sx3- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}} - \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.60	0.02	43.8	1.49	42
	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.34	0.69	-	0.61	9
2Fe1Cr/AC_MMF	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}} - \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	0.00	48.5	1.07	8
	Sx2- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}} - \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.60	0.00	44.0	1.87	9
	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.33	1.01	-	0.75	83
1Fe1Cr/AC_MMF	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}} - \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	0.00	48.5	0.66	3
	Sx2- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}} - \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.60	0.00	44.0	0.64	4
	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.34	0.99	-	0.76	93
1Fe2Cr/AC_MMF	Db1 - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.33	1.12	-	0.73	91
	Db2 - Fe^{2+}	0.98	1.94	-	0.48	9
Fe/AC-MMT	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}} - \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	0.00	47.9	0.64	14
	Sx2- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}} - \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.60	-0.03	43.2	2.68	53
	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.34	0.77	-	0.74	33
2Fe1Cr/ AC-MMT	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{tetra}} - \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	0.00	47.0	1.50	4
	Sx2- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}} - \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.60	0.00	44.0	1.27	11
	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.34	0.88	-	0.71	85
1Fe1Cr/ AC-MMT	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.35	1.04	-	0.72	100
1Fe2Cr/AC_MMT	Db1 - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.33	1.11	-	0.71	94
	Db2 - Fe^{2+}	0.77	1.54	-	0.77	6

Мьосбауеровите спектри на всички модификации съдържат секстетни и дублетни компоненти (Таблица 4). Секстетният компонент (Sx1) в спектъра на Fe/AC_MMF с

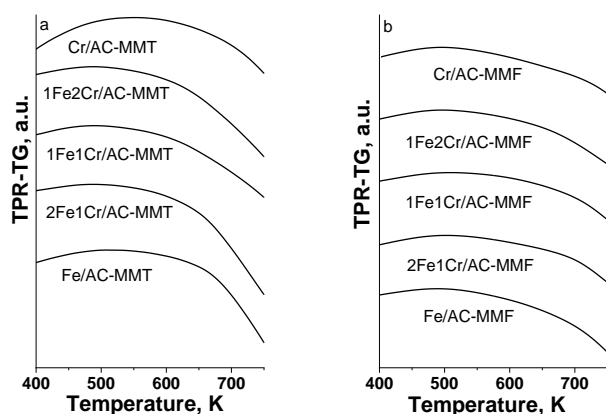
относително тегло 12% съответства на наличие на малки количества хематит. Основната част от спектъра се състои от секстети (Sx_2 и Sx_3), които отговарят на Fe^{3+} и $Fe^{2.5+}$ йони с високо относително тегло, съответно в тетраедрична и октаедрична позиция на магнетит, като тези резултати са в съответствие с XRD анализа. Тези секстети се наблюдават и при добавянето на хром към желязото ($1Fe1Cr/AC_MMF$). Fe^{3+} йони в тетраедрична и октаедрична позиция се регистрират и при Fe/AC_MMT . Липсата на секстет, която се регистрира при съотношение $1Fe:1Cr$ при използване на AC_MMT вероятно се дължи на формиране на смесена Cr-Fe оксидна шпинална фаза. Появата на дублетна част с високо относително тегло на всички модификации разкрива също наличие на суперпарамагнитни фази, като Cr-заместен хематит, Cr-заместен магнетит и стехиометричен $FeCr_2O_4$. За сравнение е изследвано състоянието на желязото в образците, нанесени върху SiO_2 (Таблица 5). Спектрите на всички оксидни материали се състоят от дублетни компоненти. Техните параметри показват наличие на парамагнитни или суперпарамагнитни фази, където желязото е в тривалентно състояние и октаедрична координация. Тези резултати са в съответствие с XRD и UV-Vis данните. Сравнително високите стойности на квадруполно разделяне (QS) може да се дължат на изкривяването на решетката на шпинела, причинено от образуването на кислородни ваканции. QS параметрите се увеличават с увеличаване на съдържанието на хром в образците (Таблица 5). Тези резултати показва, че с увеличаването на съдържанието на хром в материалите, електрическото поле около желязните ядра става по-асиметрично.

Таблица 5. Moessbauer параметри на Fe-Cr модификации на SiO_2 .

Sample	Components	IS, mm/s	QS, mm/s	G_{exp} , mm/s
Fe/ SiO_2	Db - Fe^{3+}_{octa}	0.34	0.77	0.52
2Fe1Cr/ SiO_2	Db - Fe^{3+}_{octa}	0.33	0.87	0.52
1Fe1Cr/ SiO_2	Db - Fe^{3+}_{octa}	0.33	0.93	0.54
1Fe2Cr/ SiO_2	Db - Fe^{3+}_{octa}	0.31	1.03	0.68

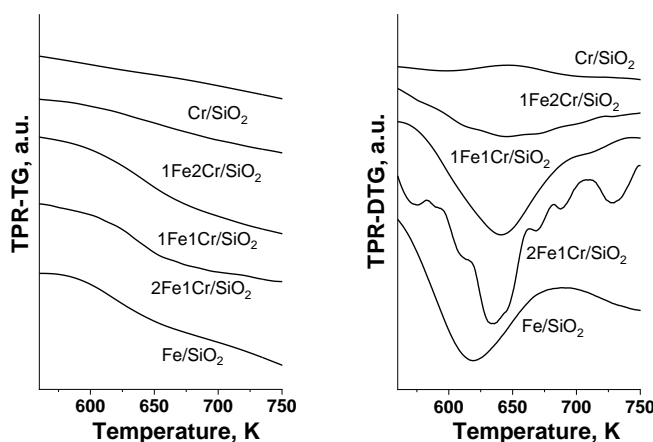
2.6. Температурно-програмирана редукция с водород (ТПР)

На Фиг. 2 са представени ТПР-ТГ профилите на различните желязо-хромоксидни модификации на активни въгли в интервала 400-750 K. Всички модификации показват загуба на тегло над 460 K, като в интервала до 750 K се наблюдава постоянна загуба на тегло в целия температурен интервал. Според литературни данни, чистият железен оксид показва два редукционни пика. Нискотемпературният (при около 633 K) пик се приписва на редукцията на Fe_2O_3 до Fe_3O_4 . Вторият пик (при около 900K) се дължи на двустепенно редуциране на Fe_3O_4 до FeO и FeO до метален Fe. При активните въгли тези ефекти са не добре изразени, което показва, че желязната фаза в AC представлява сложна смес от железни частици в различно окислително състояние. Тук частиците изглеждат почти еднородни и финодисперсни, както беше установено и с Moessbauer спектроскопията (Таблица 4). Съгласно данните от азотната физисорбция (Таблица 1), формирането на тези частици се контролира от преимущественото им отлагане в микропорите на активните въгли. За сравнение, ДТГ профилът на Fe/SiO_2 показва един редукционен пик при около 630 K и, според данните от XRD и Mossbauer, този ефект се дължи на редукция на Fe_2O_3 до Fe_3O_4 .



Фигура 2. ТПР-ТГ профили на желязо и желязо-хромоксидни модификации на AC_MMT и AC_MMF активни въглени.

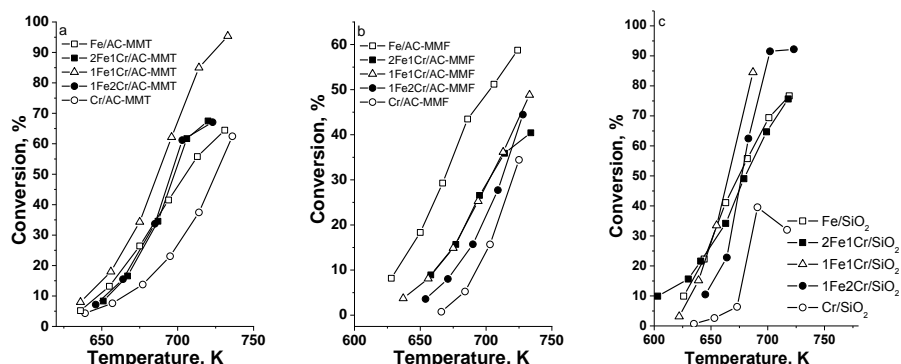
Наблюдаваното изместване на този ТПР ефект за смесените оксидни материали към по-висока температура и неговото разширяване в сравнение с моно-компонентния железен оксид свидетелства за промяна в средата на железните йони, най-вероятно поради образуването на феритна фаза. Слабият ефект на редукция около 650K за образците с по-високо съдържание на хром може да се отнася до редукция на шестовалентен хромни частици до тривалентни хромоксидни наночастици. Резултатите от ТПР ясно показват съществуването на взаимодействие между различни видове метални оксиди в бicomпонентни материали, като този ефект е по-добре изразен при материалите, модифицирани с активен въглен. Това води до наличието на по-трудно редуцируеми и по-фино диспергирани оксидни кристали, но този ефект силно зависи от съотношението Fe/Cr и текстурните характеристики на използвания носител.



Фигура 3. ТПР-ТГ профили на желязо и желязо-хромоксидни модификации на SiO₂.

2.7. Каталитично разпадане на метанол

На Фиг.4 са представени температурните зависимости на разлагане на метанол върху различните модификации на AC_MMT и AC_MMF активни въглени и SiO₂. Основните въглерод съдържащи продукти са CO, диметилов етер (ДМЕ) метан и CO₂ в различни съотношения (Таблица 6). Каталитична активност при всички материали се наблюдава над 650K. Сред моно-компонентните материали, желязните модификации демонстрират по-висока каталитична активност в разпадането на метанол до CO и водород в целия температурен диапазон, независимо от използвания носител (Фиг. 4). Появата на плато в неговите конверсионни криви над 680K е доказателство за дезактивиране на катализатора. В съответствие с данните за TPR (фиг. 2) това може да бъде възложено на редукционни трансформации на активната магнетитна фаза. При всички катализатори се наблюдава висока селективност до метан (CH₄) (Таблица 6), което може да се свърже с улесненото разкъсване на C-O връзката в адсорбираната молекула метанол, поради едновременната активност на основните (кислородни йони) и киселинните (железни йони) центрове в магнетитни и/или хематитни частици. Катализаторът Fe/AC-MMF проявява най-висока активност и в съответствие с XRD и Mossbauer анализа, този ефект вероятно се дължи на присъствието на добре кристализирани хематитни и магнетитни частици. Всички моно-компонентни хромни оксиди проявяват най-ниска каталитична активност и максималната конверсия от около 40% се регистрира над 700K (Фиг. 4). При тази температура се наблюдава бързо понижаване на конверсията (фиг. 4с), най-вероятно поради агрегирането на активната фаза и/или образуването на недесорбируеми продукти.



Фигура 4. Температурни зависимости на разлагането на метанол за различни модификации на AC-MMT (a), AC-MMF (b) и SiO₂ (c).

Всички смесени материали, нанесени върху активен въглен AC-MMT и SiO₂ показват подобро каталитично поведение в сравнение с отделните оксиди (Фиг. 4 а, с). Изключително високата активност се наблюдава за образците с еквимоларно съотношение Fe/Cr (AC-MMT и SiO₂), което може да се дължи на образуването на фино диспергирана фаза на шпинела (Таблица 2). Може да се предложи въздействие на активността на редукционните двойки Cr³⁺-Fe²⁺, разположени в октаедрични позиции в решетката на шпинела. Общата характеристика на смесените оксидни катализатори е тяхната подобрена стабилност под влияние на реакционната среда. Това може да се дължи на бързото освобождаване на образуваните по време на реакцията въглеродни

отложения чрез окисление на високо подвижните кислородни йони от решетката на шпинела.

Таблица 6. Температура за достигане на 30% конверсия ($T_{30\%}$) и селективност до различни продукти при 30 % конверсия на метанол.

Образец	$T_{30\%}$, K	Селективност, %		
		CO ₂	CH ₄	DME
Fe/AC-MMT	694	16	87	2
Fe/AC-MMF	686	15	82	0
Fe/SiO ₂	663	24	98	2
1Fe1Cr/AC-MMT	675	14	68	0
1Fe1Cr /AC-MMF	713	16	40	0
1Fe1Cr /SiO ₂	665	35	52	2
Cr/AC-MMT	714	14	24	4
Cr/AC-MMF	725	16	25	1
Cr/SiO ₂	691	4	9	4

Въглеродните носители активно участват във формирането на сложна оксидна фаза, състояща се от Cr-заместени магнетит и хематит и стехиометричен Cr-Fe шпинелен оксид. Не е изключено по-високата каталитична активност (Фиг. 4) на феритните модификации да се дължи на специфичното взаимодействие между йоните в шпинелната феритна решетка. Както е известно, заместването с по-големите Cr³⁺ йони в тетраедричните позиции на магнетита, разширява тетраедричната подрешетка и свива октаедричната. Това провокира улеснен електронен преход между Fe³⁺-Fe²⁺-йони, в по-добре изложените на повърхността октаедрични позиции, което води до повишаване на каталитичната активност. От друга страна, може да се очаква, че повишената ковалентност на връзките в октаедричната подрешетка намалява основния характер на кислородните йони в нея. Може да се отбележи, че двата активни въглена, получени от отработено моторно масло, улесняват образуването на по-активни желязо и желязо-хром оксидни модифицирани катализатори в сравнение със силикатния носител. В съответствие с данните от азотната физсорбция (Таблица 1), по-добре развитата микропористост в изходните въглеродни материали улеснява образуването на по-финодисперсни и достъпни за реагентите активни метални частици. Дисперсността, окислителното състояние и локализацията на нанесените частици могат да бъдат контролирани чрез текстурните особености на въгледодната матрица, както и чрез варирането на съотношението Fe/Cr.

Изводи/Обобщение

- Активните въглени, получени от отработено моторно масло, са подходящ носител за стабилизиране на високо дисперсни железни и хромни наночастици.
- Добавянето на термопластични фенол-формалдехидни смоли (AC-MMF) като прекурсора улеснява образуването на по-силно аморфен активен въглен с по-големи специфична повърхност и обем на порите и по-висока киселинна повърхностна функционалност в сравнение с въглеродните материали, получени чрез добавянето на полиетилен терефталат (AC-MMT).

- Въглеродните носители активно участват във формирането на сложна оксидна фаза, състояща се от Cr-заместени магнетит и хематит и стехиометричен Cr-Fe шпинелен оксид.
- По-високата микропористост на активните въглени на основата на моторни масла предизвиква формирането на по-достъпни за молекулите на реактантите металооксидни частици с подобрена каталитична активност в разпадането на метанол.
- Еквимоларното съдържание на Fe/Cr катализаторите улеснява образуването на по-хомогенни и високо дисперсни металооксидни наночастици. Те демонстрират изключително висока каталитична активност и подобрена стабилност при разпадане на метанол в широк температурен интервал.

Публикации (излезли или подадени за печат публикации, в които изрично е изказана благодарност към Програмата) и участия на научни форуми

1. Публикация „Silica supported iron and chromium oxide catalysts for methanol decomposition“ с автори G. S. Issa, N. I. Velinov, D. G. Kovacheva, T. S. Tsoncheva, изпратена в “Bulgarian Chemical Communications”.
2. Постерен доклад на тема „Активен въглен от отпадни моторни масла: синтез и приложение като носители на наноразмерни Fe-Cr оксиди“, представена на Юбилейна научна сесия посветена на 100-годишнината от рождението на Академик Георги Близнаков.

Silica supported iron and chromium oxide catalysts for methanol decomposition

G. S. Issa^{*1}, N. I. Velinov², D. G. Kovacheva², T. S. Tsoncheva¹

¹Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry, BAS, Bulgaria

e-mail: issa@abv.bg

²Institute of General and Inorganic Chemistry, BAS, Bulgaria

ABSTRACT

In present study mesoporous iron–chromium oxide silica materials with different composition were prepared by wet impregnation method. The obtained composites were characterized by XRD, UV-Vis, FTIR, Mossbauer spectroscopy and temperature programmed reduction (TPR). The catalytic behaviour of the samples was tested in methanol decomposition to syngas. The effect of phase composition on the structure and redox properties was discussed in close relation with their catalytic activity and CO selectivity. It was found that the catalytic behavior of the samples in the methanol decomposition could be successfully controlled by the Fe/Cr ratio.

Key words: iron and chromium oxide catalysts; methanol decomposition

INTRODUCTION

In the last two decades among the various procedures of methanol conversion (steam reforming, partial oxidation, etc.), methanol decomposition has received growing attention as a source of hydrogen and synthesis gas for chemical reactions or as an ecological fuel for gas turbines, vehicles and fuel cells [1–6]. The synthesis and characterization of novel multicomponent nanosized materials have been intensively investigated because of their wide application in various fields, in particular in the field of catalysis [7–10]. The requirements for them are high, both for their activity, selectivity and stability during operation, as well as from an economic point of view - low cost and ability to operate at relatively low temperatures. These issues are in the focus of many studies and patents in which innovative porous materials based on transition metals and nanosized metal oxides are used [11, 12]. They are one of the most important and widely used categories of solid catalysts that could be used both as active phases and supports. They have been widely used for various catalytic reactions, including oxidation, dehydration, dehydrogenation and isomerization [10–12]. The mixed metal oxides are oxygen-containing combinations of two or more metal ions, which ratio can be varied or defined by strict stoichiometry. Furthermore, the nanosized materials consisting of more components in different proportions reveal unlimited possibilities to improve the catalytic properties of materials through structural, phase composition and textural changes, improved thermal stability, changes in the acid-basic and redox properties and the occurrence of synergistic effects between the individual components. Large scale application of iron oxide with small particles and tailoring of specific properties have prompted the development of widely used chemical methods, including sol–gel methods, microwave

plasma, host template, co-precipitation, micro emission methods, citrate precursor techniques and mechanical alloying for the fabrication of stoichiometric and chemically pure spinel ferrite nanoparticles [13–15]. Iron–chromium oxides, both in crystalline and amorphous states, were obtained using ultrasonic radiation hydrothermal methods, and thermal decomposition of mixtures of salts as metal sources [16–20]. The Fe_2O_3 – Cr_2O_3 mixed oxide system has been widely studied due to its potential application as catalysts in wide range of reactions especially in the high temperature water gas shift reaction, dehydration of ethyl benzene to styrene, oxidative dehydrogenation of butene to butadiene, etc [16, 17, 18]. This study is focused on the preparation and characterization of series of supported on silica iron-chromium mixed oxides by wet impregnation techniques. Their application as catalysts for methanol decomposition was studied in details. The elucidation of the relation between the Fe/Cr ratio and the structure, texture, morphology, surface and catalytic properties of the obtained materials was the main challenge in the study. For the purpose, the obtained materials were characterized by a complex of different physicochemical techniques, such as XRD, FTIR, UV-Vis and Mossbauer spectroscopies and TPR with hydrogen.

EXPERIMENTAL

Iron and chromium supported on silica (Cabosil M5) materials with total metal content of 6 wt.% were prepared by wet impregnation method of silica with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and/or $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution in appropriate ratio. The powder samples were calcined at 773 K for 2 h in nitrogen and denoted as mFenCr/SiO₂ where m/n corresponds to the ratio between the amount of different metals in wt.%

XRD patterns were collected on a Bruker D8 Advance diffractometer with Cu K α radiation and LynxEye detector. The FTIR and UV-Vis spectra were recorded on a Bruker Vector 22 FTIR spectrometer and Jasco V-650 apparatus, respectively. The Mossbauer spectra were obtained on a with a Wissel (Wissenschaftliche Elektronik GmbH, Germany) electromechanical spectrometer using $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source and α -Fe standard. The TPR/TG (temperature-programmed reduction/ thermogravimetric) analyses were performed in a DSC/TGA NETZSCH instrument. Typically, 20 mg of the sample were placed in a microbalance crucible and heated in a flow of 50 vol. % H_2 in Ar ($100^\circ\text{C min}^{-1}$) up to 773 K at 5 K min^{-1} and a final hold-up of 1h. Methanol conversion was carried out in a fixed bed flow reactor (0.055 g of catalyst), argon being used as a carrier gas ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). The methanol partial pressure was 1.57 kPa. The catalysts were tested under conditions of a temperatureprogrammed regime within the range of 350–770 K with heating rate of $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. On-line gas chromatographic analyses were performed on SCION INSTRUMENTS equipped with flame ionization and thermo-conductivity detectors, on a PLOT Q column, using an absolute calibration method and a carbon based material balance.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD data for phase composition, unit cell parameters and average crystallite size of all modified oxide materials are presented in Table 1. In case of the iron modification, well defined reflections at 35.4° , 42.8° , 56.7° and 62.6° 2θ are detected (not shown) [19]. They could be indexed to (311), (400) (511) and (440) planes of cubic Fe_3O_4 with crystallite size of about 10 nm. The patterns of chromium modification exhibit

reflections at 33.6° , 43.5° and 64.3° 2θ which are assigned as Cr_2O_3 with average crystallite size of about 7 nm [20]. In case of the sample with high iron content (2Fe1Cr/SiO_2), the reflections of magnetite are still present and no reflections of chromium oxide are observed. Additional reflections, typical of $\text{Cr}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ and CrFe_2O_4 mixed oxide with spinel structure are detected. Similar tendency for homogeneous spreading of Cr^{3+} ions in the magnetite lattice by occupying of the octahedral sites and a simultaneous transfer of the displaced Fe^{2+} and Fe^{3+} ions to tetrahedral sites was reported in [21]. The XRD patterns of 1Fe1Cr (not shown) represent very broad peaks and no reflections associated with the iron and chromium oxides are observed, probably due to their high dispersion (Table 1). The XRD pattern of the sample with high chromium content (1Fe2Cr/SiO_2) exhibits presence of well crystallized hematite Fe_2O_3 and magnetite Fe_3O_4 phases.

Table 1. Phase composition, unit cell parameters, and average crystallite size for all iron and chromium oxide materials.

Sample	Phase composition	Unit cell,	Particles size, nm
Fe/SiO_2	Fe_3O_4	8.383	10
2Fe1Cr/SiO_2	$\text{Cr}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ CrFe_2O_4	8.411	7 below >4
1Fe1Cr/SiO_2	amorphous		
1Fe2Cr/SiO_2	Fe_3O_4	8.384	14
	Fe_2O_3	5.054 13.784	33
Cr/SiO_2	Cr_2O_3	8.347	7

FTIR spectra of all silica materials consist of intense bands at around 1080, 800 and 450 cm^{-1} , which are typical of the characteristic symmetric and asymmetric vibrations of Si-O-Si bridges in silicas (Fig. 1a) [12]. The band around 1600 cm^{-1} is due to the adsorbed water molecules and the broad band in the interval $3100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ is assigned to O-H stretching vibrations. The band at 538 cm^{-1} is assigned to Cr-O vibration, whereas a wider band centered at 640 cm^{-1} could be assigned to Fe-O vibrations [23, 24]. The band around 960 cm^{-1} is more complicated and it is assigned generally to Si-O stretching vibrations in defect Si-O-M structures, where M is metal ion (Fig. 1a) [22]. The slight shift of the band as compared to pure silica support [22] indicates interaction between metal oxide species and surface silanol groups. This interaction seems to decrease for bi-component iron-chromium materials, probably due to the creation of new contact between both metal oxide nanoparticles.

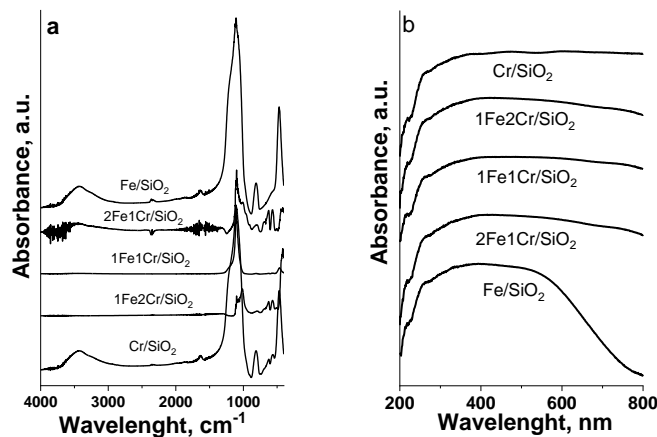


Figure 1. FTIR spectra (a) and UV-Vis spectra (b) for all iron and chromium oxide materials.

The UV-Vis spectrum of pure iron oxide represents a broad absorption band in the 240–400 nm region which could be due to the superposition of various features assigned to mononuclear Fe^{3+} ions in octahedral coordination, small $(\text{FeO})_n$ clusters and/or Fe_2O_3 particles (Fig. 1b) [25, 26]. The small absorption band observed below 250 nm is possibly related to the presence of Fe^{3+} cations in tetrahedral coordination (Fig. 1b). The bands with maxima at about 250–300 and 300–400 nm can be connected with the presence of monomeric iron cations in octahedral coordination, while the band located above 400 nm is related to Fe_2O_3 particles [25]. The observed blue shift of these peaks for Fe/SiO_2 in comparison with bi-component oxides indicates the higher dispersion of iron nanoparticles in mixed materials or interaction between iron and chromium particles (Fig. 1b) and these results are consistent with XRD data. In the case of the chromium modified samples, the band at about 250, 350 and 450 nm are connected with the presence of tetrahedrally coordinated Cr^{6+} into small mono- or polychromate species [27]. The slight absorption above 600 nm is assigned to the presence of Cr^{3+} in ion-exchange positions ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$) or in Cr_2O_3 or Cr_xO_y clusters [27]. In accordance with XRD and FTIR data, the observed changes in absorption above 350 nm for all bi-component materials confirm the assumption done above for the existence of strong interaction between metal ions and/or to the improved metal oxides dispersion.

Mossbauer spectroscopy was applied to obtain more information about the phase composition, cationic occupations and/or different state distribution of iron ions in the studied oxide materials (Table 2). The characteristic parameter, isomer shift (IS), quadruple splitting (QS) and the relative part of each component (G) are listed in Table 2. The spectra of all oxide materials consist of doublet components. Their parameters indicate presence of paramagnetic or super paramagnetic phases, where iron is in trivalent state and octahedral coordination. These results are in consistent with XRD and UV-Vis data. The relatively high values of quadrupole splitting (QS), could be due to the spinel lattice distortion caused by the formation of oxygen vacancies. The QS parameters increase with the increase of chromium content in the samples (Table 2). This evidences that with the increase of chromium content in the samples the electric field around the iron

cores becomes more asymmetric. This confirms the presence of chromium in the vicinity of the iron in proportion to the chromium content in the sample.

Table 2. Moessbauer parameters for for all iron and chromium oxide materials.

Sample	Components	IS, mm/s	QS, mm/s	G _{exp} , mm/s
Fe/SiO ₂	Db - Fe ³⁺ _{octa}	0.34	0.77	0.52
2Fe1Cr/SiO ₂	Db - Fe ³⁺ _{octa}	0.33	0.87	0.52
1Fe1Cr/SiO ₂	Db - Fe ³⁺ _{octa}	0.33	0.93	0.54
1Fe2Cr/SiO ₂	Db - Fe ³⁺ _{octa}	0.31	1.03	0.68

To study changes in catalysts reducibility, iron and chromium materials were analyzed by TPR (Fig. 2). According to literature data [27], the pure iron oxide shows a characteristic curve with two peaks. The low temperature one at about 633 K is assigned to the reduction of Fe₂O₃ to Fe₃O₄. The second peak at about 900K probably originates with the two step reduction of Fe₃O₄ to FeO and FeO to metallic Fe. TPR profile of Fe/SiO₂ shows one reduction peak at about 630 K and, according to the XRD and Mossbauer data, this effect belongs to the reduction of Fe₂O₃ to Fe₃O₄ [19].

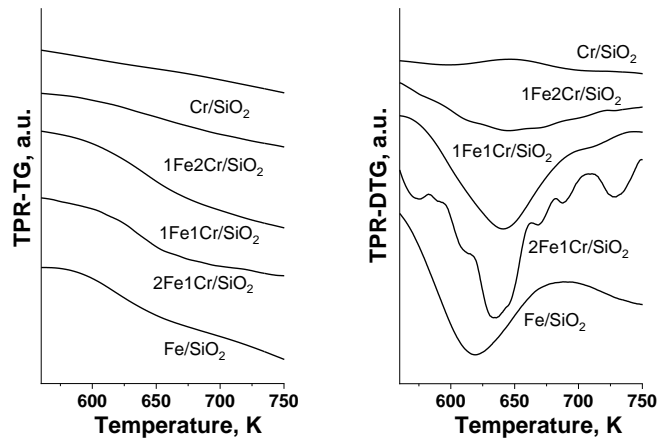


Figure 2. TPR-TG and TPR-DTG profiles for all iron and chromium oxide materials.

The observed shift of the this TPR effect for the binary oxide materials to higher temperature and its broadening as compared to the corresponding individual iron modification evidence change in the environment of iron ions, most probably due to the formation of ferrite phase. This indicated changes in the environment of the surface lattice oxygen ions probably associated with the formation of more difficult to reduction Fe-O-Cr bonds in the mixed structure [28]. This effect is most pronounced for the sample with the highest iron amount, where formation of mixed structures is registered. The TPR profile of 2Fe1Cr/SiO₂ shows an additional peaks at about 500 K, which can tentatively attributed to the formation of a CrFe₂O₄ and Cr_{1.5}Fe_{1.5}O₄ spinel structure (Fig. 2). According to the literature data [28], the slight reduction effect around

650K for the samples with higher chromium content could be ascribed to the reduction of hexavalent chromium species to trivalent ones. Thus, TPR results clearly demonstrate existence of interaction between different metal oxide species in bi-component materials. It results in the presence of more difficultly reducible and more finely dispersed oxide crystallites, but this effect strongly depend on the Fe/Cr ratio.

In Fig. 3 are demonstrated the temperature dependencies of methanol decomposition on various iron and chromium modifications. The conversion is observed above 650 K and CO, methane, DME and CO₂ in different proportions are detected.

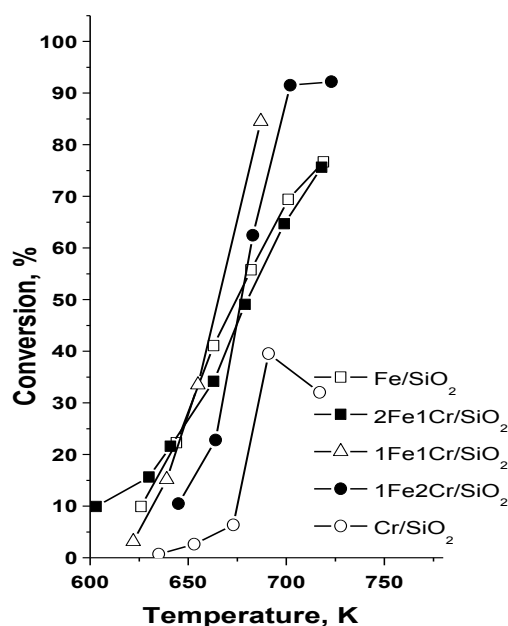


Figure 3. Methanol conversion for all iron and chromium oxide materials.

Among the mono-component materials, the pure iron oxide demonstrates higher catalytic activity in methanol decomposition to syngas. The appearance of a plateau in its conversion curve above 680K is evidence for catalyst deactivation. In accordance with the TPR data (Fig. 2) this could be assigned to reduction transformations with the active magnetite phase. The observed high selectivity to methane (at 30% conversion, 98% for Fe/SiO₂, 67% for 2Fe1Cr/SiO₂, 43% for 1Fe1Cr/SiO₂ and 50% for 1Fe2Cr/SiO₂) could be related to facile C-O bond scission in the adsorbed methanol molecules due to the simultaneous activity of strong basic (oxygen ions) and acid (iron ions) sites in magnetite and/or hematite species. The Cr/SiO₂ material exhibits extremely low catalytic activity during the whole temperature interval and maximum conversion of about 40% is detected just at 700K. At this temperature a fast decrease in the conversion is observed (Fig. 3), most probably due to the aggregation of the active phase and/or formation of non-desorbable products. All binary materials exhibit improved catalytic behavior as compared to the individual oxides (Fig. 3). The extremely high activity is observed for the sample with equimolar Fe/Cr ratio (1Fe1Cr/SiO₂) which could be due to the formation of finely dispersed spinel phase (Table 1 and 2). The impact of the activity of Cr³⁺-Fe²⁺ redox pairs, situated in the highly exposed to the reactants octahedral

positions in the spinel lattice could be proposed. A common feature of the binary catalysts is their improved stability to the influence of the reaction medium. This could be due to the fast release of the formed during the reaction carbon deposits *via* oxidation from the high mobile oxygen ions from the spinel lattice.

CONCLUSION

Supported on silica nanosized iron and chromium spinel oxides could be successfully synthesized using wet impregnation technique. Their composition could be tuned with the Fe/Ce ratio. The equimolar Fe/Cr content facilitates formation of more homogeneous and finely dispersed materials. They demonstrate extremely high catalytic activity and improved stability in methanol decomposition in a wide temperature interval.

Acknowledgement: This work was supported by the Bulgarian Ministry of Education and Science under the National Research Programme “Young scientists and postdoctoral students” approved by DCM#577/17.08.2018 and the Bulgarian Science Fund Contract No KII-06-H29/2. Project BG05M2OP001-1.002-0019: „Clean technologies for sustainable environment – water, waste, energy for circular economy“(Clean&Circle), for development of a Centre of Competence is also acknowledged.

REFERENCES

- [1] T. Rauckyte, D.J. Hargreaves, Z. Pawlak, *Fuel*, 85, 481 (2006).
- [2] A. Pohar, D. Belavi, G. Dolan, S. Hocevar, *J. Power Sources*, 256, 80-87 (2014).
- [3] S.T. Yong, C.W. Ooi, S.P. Chai, X.S. Wu, *Int. J. Hydrogen energy*, 38, 9541 (2013).
- [4] A. Qi, B. Peppley, K. Karan, *Fuel Process. Technol.*, 88, 3 (2007).
- [5] M. Luo, Y. Yi, S. Wang, Z. Wang, M. Du, J. Pan, Q. Wang, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 81, 3186 (2018).
- [6] J. Rifkin, *The Hydrogen Economy*, Penguin Publishing Group, 2003.
- [7] L. Chmielarz, M. Jabłońska, *RSC Adv.*, 5, 43408 (2015).
- [8] P. Li, R. Zhang, N. Liu, S. Royer, *Appl. Catal., B*, 203, 174 (2017).
- [9] L. Chmielarz, A. Węgrzyn, M. Wojciechowska, S. Witkowski, M. Michalik, *Catal. Lett.*, 141, 1345 (2011).
- [10] M. Jabłońska, A. Król, E. Kukulska-Zajac, K. Tarach, L. Chmielarz, K. Góra-Marek, *J. Catal.*, 316, 36 (2014).
- [11] P. Li, R. Zhang, N. Liu, S. Royer, *Appl. Catal., B*, 203, 174 (2017).
- [12] L. Chmielarz, M. Jabłońska, A. Strumiński, Z. Piwowarska, A. Węgrzyn, S. Witkowski, M. Michalik, *Appl. Catal., B*, 130–131, 152 (2013).
- [13] J. Pinkas, V. Reichlova, R. Zboril, Z. Moravec, P. Bezduška, J. Matejkova, *Ultrason. Sonochem.*, 15, 257 (2008).
- [14] X. Liao, J. Zhu, W. Zhong, H.-Y. Chen, *Mater. Lett.*, 50, 341 (2001).
- [15] X. Liu, K. Shen, Y. Wang, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, Z. Yong, G. Lu, *Catal. Commun.*, 9, 2316 (2008).

- [16] J. Boon, E. van Dijk, Ö. Pirgon-Galin, W. Haije, R. van den Brink, *Catal. Lett.*, 131, 406 (2009).
- [17] A. Sun, Z. Qin, S. Chen, J. Wang *Catal. Today*, 93–95, 273 (2014).
- [18] Y. K. Shin, H. Kwak, A. V. Vasenkov, D. Sengupta, A. C. T. van Duin, *ACS Catal.*, 5, 7226 (2015).
- [19] M. García-Vázquez, K. Wang, J. M. González-Carballo, D. Brown, P. Landon, R. Tooze, F. R. García-García, *Appl. Catal. B: Environmental*, 277, 119139 (2020).
- [20] V. S. Jaswal, A. K. Arora, M. Kinger, V. dev Gupta, J. Singh, *Oriental J. Chem*, 30, 559 (2014).
- [21] S. Musić, S. Popović, M. Ristić, *J. Mater. Sci.*, 28, 632 (1993).
- [22] S. Zheng, L. Gao, J. Gao, *Mater. Chem. Phys.*, 71, 174 (2001).
- [23] J. E. Amonette, D. Rai, *Clays Clay Miner.*, 38, 129 (1990).
- [24] [32] R. K. Sharma, R. Ghose, *Ceram. Inter*, 41, 14684 (2015).
- [25] A. Wang, Y. Wang, E. D. Walter, R. K. Kukkadapu, Y. Guo, G. Lu, R. S. Weber, Y. Wang, C. H. F. Peden, F. Gao, *J. Catal.*, 358, 199 (2018).
- [26] Y. Xia, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, *Chin. J. Catal.*, 37, 2069 (2016).
- [27] Y. Cheng, F. Zhang, Y. Zhang, C. Miao, W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, *Chin. J. Catal.*, 36, 1242 (2015).
- [28] F. Ayari, M. Mhamdi, T. Hammedi, J. Álvarez-Rodríguez, A. R. Guerrero-Ruiz, G. Delahay, A. Ghorbel, *Appl. Catal. A Gen.*, 439–440, 88 (2012).



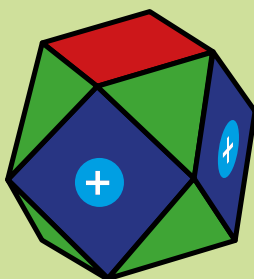
**Институт по обща и
неорганична химия**



**Факултет по химия и фармация
при СУ „Св. Кл. Охридски“**

ЮБИЛЕЙНА НАУЧНА СЕСИЯ

**посветена на 100-годишнината
от рождението
на
академик
ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ**



СБОРНИК С МАТЕРИАЛИ

**София
18.11.2020 г.**

ЮБИЛЕЙНА НАУЧНА СЕСИЯ

посветена на 100-годишнината

от рождението

на

академик

ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ

СБОРНИК С МАТЕРИАЛИ

Институт по обща и неорганична химия

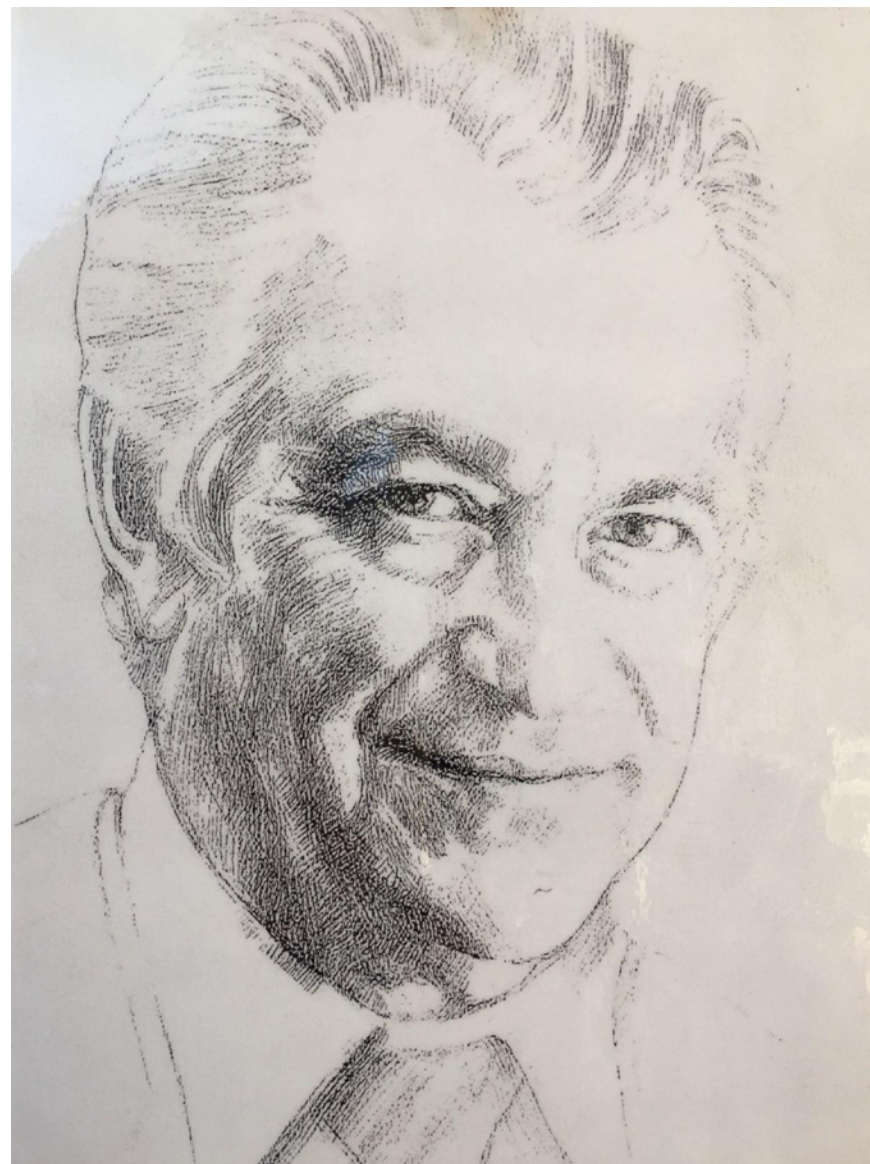
**Факултет по химия и фармация
при СУ „Св. Кл. Охридски“**

ОРГАНИЗАЦИОНЕН КОМИТЕТ

чл. кор. проф. д-р Тони Спасов
проф. д-р Радостина Стоянова
проф. д-р Виолета Колева
проф. д-р Мария Миланова
доц. д-р Диана Рабаджиева
доц. д-р Албена Бъчварова
доц. д-р Геновева Атанасова
д-р Стоян Камбуров

Рецензенти

проф. д-р Мария Миланова
проф. д-р Виолета Колева



На 14 ноември 2020 г. се навършват 100 години от рождението на един бележит български учен, ръководител и общественник, оставил ярка следа сред научната и образователна общност у нас – акад. Георги Близнаков. Той получава световно научно признание за своите резултати в областта на кристалния растеж, кинетиката и катализа. Негов важен фундаментален принос е свързан с влиянието на адсорбцията на примеси върху кристалния растеж. Близнаков създава също редица нови изследователски направления, които намират бързо развитие благодарение на плодотворната му работа със сътрудници от БАН (ИОНХ) и СУ (ФХФ), много от които сега известни български учени.

В научната и обществената си работа Близнаков проявява изключителната ерудиция, широта на мисленето и активна гражданска позиция. Качествата му на лидер в науката и висшето образование се проявяват като ръководител на Катедра Неорганична химия при Химическия факултет на Софийския Университет „Св. Климент Охридски“, зам. декан на Химическия факултет, ректор на Софийския Университет (1981–1985 г.). През 1960 год. той е един от организаторите на Института по обща и неорганична химия при БАН и е негов директор до 1990 г. Бил е заместник-председател на Българската академия на науките в периода 1985–1987 г. Той е член на редица чуждестранни академии на науките: на Руската и на Чешката академии на науките, на Инженерната академия на Мексико, Доктор хонорис кауза на Университета Сокка в Токио, почетен професор на Университета в Лима, почетен член на Кралското дружество на инженерите в Лондон, на Френското дружество за високи температури и на Сръбското химическо дружество.

В спомените на своите ученици и колеги акад. Близнаков остава като изключителна личност, с ярко присъствие както в професионална така и в неформална среда. Еднакво задълбочен и интересен както в обсъждането на важни въпроси на българското образование и наука, така и в разговор на най-общочовешки теми. Неговата принципност и високи критерии респектират, но и служат за пример на поколения по-млади учени, че с идеи, отдаденост и чистота в науката могат да се постигат високи резултати.

По повод 100-годишнината от рождението на акад. Близнаков, Факултетът по химия и фармация към Софийски университет и Институтът по обща и неорганична химия към БАН организират Юбилейна научна сесия. Тя е разделена на две части. Първата част на сесията включва спомени за акад. Близнаков от негови сътрудници, съратници и ученици, докато втората част има за цел да очертае новите постижения на българските учени в три области на химическите науки: химия на материалите, химия на повърхността и методика на обучението по химия. Общият брой на приетите след рецензиране резюмета са 92 с автори от 25 научни организации от страната и 8 от чужбина. Всичко това разкрива уважението и признанието, с което се ползва акад. Близнаков дори и в наши дни.

чл. кор. проф. Тони Спасов (Декан на ФХФ–СУ)
проф. Радостина Стоянова (Директор на ИОНХ–БАН)

ДОКЛАДИ

1. 100 ГОДИНИ ОТ РОЖДЕНИЕТО НА АКАДЕМИК ПРОФЕСОР ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ проф. гхн Д. Тодоровски	15
2. ЗА МОЯ „ГЛАВЕН УЧИТЕЛ“ – акад. Георги Близнаков проф. гмн Захари Захариев	33
3. АКАДЕМИК ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ И БЪЛГАРСКОТО УЧИЛИЩЕ доц. г-р Лиляна Боянова	41
4. СПОМЕНИ ЗА АКАДЕМИК ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ проф. гхн Димитър Механджиев	46

ПЪРВАТА СТАТИЯ С УЧАСТИЕТО НА АКАД. ГЕОРГИ БЛИЗНАКОВ	51
---	----

СПОМЕНИ В СНИМКИ	52
-------------------------	----

РЕЗЮМЕТА

ХИМИЯ НА МАТЕРИАЛИТЕ

1. СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА Pd/La₂O₃/ZnO КАТАЛИЗАТОР, ЗА ПЪЛНО ОКИСЛЕНИЕ НА МЕТАН, ПРОПАН И БУТАН Р. Велінова, Н. Кънева, Г. Иванов, Д. Ковачева, С. Тодорова, Г. Атанасова, К. Папазова, А. Божинова, А. Найденов	60
2. СЪТЪКЛООБРАЗУВАНЕ И СЪТЪКЛОКЕРАМИКИ В ОКСИДНАТА СИСТЕМА CaO–GeO₂–Li₂O–B₂O₃–Re₂O₃ (Re=Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) Й. Косева, В. Николов, П. Цветков, М. Ганчева, П. Иванов, П. Петрова, Р. Томова	62
3. ВЛИЯНИЕ НА НИСШИ АМИНОКИСЕЛИНИ (Gly, Ala u Val) ВЪРХУ БИОМИМЕТИЧНИЯ СИНТЕЗ НА ЙОННОМОДИФИЦИРАНИ КАЛЦИЕВОФОСФАТНИ КЕРАМИЧНИ ПРАХОВЕ К. Сезанова, Д. Рабаджиева, Р. Гергулова	64
4. РАЗРУШАВАНЕ НА ХЛОРОРГАНИЧНИ ПЕСТИЦИДИ ВЪВ ВОДИ ЧРЕЗ ГАМА-РАДИАЦИОННО ОБЛЪЧВАНЕ Г. Минева, Г. Вълчева, П. Ковачева	66
5. РАЗРУШАВАНЕ НА ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ В ПИТЕЙНА ВОДА ЧРЕЗ ГАМА-РАДИАЦИОННО ОБЛЪЧВАНЕ Г. Стаменова, Г. Вълчева, П. Ковачева	68
6. ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНО ОКИСЛЕНИЕ НА СУЛФИДНИ ЙОНИ, ИЗПОЛЗВАЙКИ ЦИРКОНИЕВ КАТАЛИЗАТОР Н. Дерменджиева, Д. Узун, Г. Пчеларов, К. Петров, Е. Разказова-Велова	70
7. НАНОРАЗМЕРНИ MMn_{0.5}Ni_{0.5}PO₄ (M⁺ = Na, Li) С ПРИЛОЖЕНИЕ ЗА СЪХРАНЕНИЕ НА ЕНЕРГИЯ: СИНТЕЗ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ В. Колева, Т. Бояджиева, Р. Стоянова	72

58. АКТИВЕН ВЪГЛЕН ОТ ОТПАДНИ МОТОРНИ МАСЛА: СИНТЕЗ И ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО НОСИТЕЛИ НА НАНОРАЗМЕРНИ Fe-Cr ОКСИДИ Г. Исса, С. Маринов, Н. Веленов, Д. Ковачева, И. Спасова, Т. Цончева	174
59. КОБАЛТОВ ФЕРИТ И ФОТОКАТАЛИЗАТОРИ ОТ ТИПА „ЯДРО/ОБВИВКА“ НА НЕГОВА ОСНОВА ЗА РАЗГРАЖДАНЕ НА ОРГАНИЧНИ МОЛЕКУЛИ КАТО ЗАМЪРСИТЕЛИ НА ВОДИ И. Захариев, М. Цветков, Д. Еленкова, М. Миланова	176
60. ИЗПОЛЗВАНЕ НА ВЪГЛЕРОДЕН НАНО-КОМПОЗИТ ЗА ПОДОБРЯВАНЕ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА LiMnO₂ К. Банов, И. Попов, Д. Иванова, Б. Банов	178
61. ЛИТИРАНИ МАНГАНОВИ ОКСИДИ, ПРИГОТВЕНИ ПО РАЗЛИЧНИ МЕТОДИ К. Банов, Р. Бокурешлиева, Д. Иванова, Б. Банов	180
62. СИЛИЦИЕВ АНОД ПОЛУЧЕН ОТ ОТПАДЕН СИЛИЦИЕВ ПРАХ К. Банов, Т. Петков, Д. Иванова, Б. Банов	182
63. ВЛИЯНИЕ НА СИНТЕТИЧНАТА ПРОЦЕДУРА ВЪРХУ ФОТОКАТАЛИТИЧНАТА АКТИВНОСТ НА ДИРЕКТНА Z-СХЕМА g-C₃N₄/NiWO₄ ЗА РАЗГРАЖДАНЕ НА ОРГАНИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ ВЪВ ВОДИ М. Цветков, Е. Енчева, М. Миланова	184
64. ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУВАНЕ НА ЗАМЕСТЕНИ СПИРОНАФТОКСАЗИНИ С. Минковска, Т. Делигеоргиев, Н. Бургчиев, Ю. Фегоров, О. Фегорова, Н. Шепел	186
65. ЛУМИНЕСЦЕНТНИ СВОЙСТВА НА КОМПЛЕКС НА Eu(III) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИН, ВГРАДЕН В СИЛИКАТНА МАТРИЦА: МОЛЕКУЛНО МОДЕЛИРАНЕ Ц. Захариев, Н. Трендафилова, И. Георгиева	188
66. ВЛИЯНИЕ НА ВИСОКО КИСЛОРОДНО НАЛЯГАНЕ ВЪРХУ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА ПЕРОВСКИТИ НА ОСНОВАТА НА КОБАЛТ С. Харизанова, Е. Жечева, Р. Стоянова	190
67. ОБРАЗУВАНЕ НА КАРБОНАТНИ ЧАСТИЦИ ПРИ НАГРЯВАНЕ НА КАЛЦИЕВО-МАГНЕЗИЕВИ ВОДИ Ф. Ходжаоглу, Г. Ходжаоглу	192
68. ЕКРАНИРАНЕ НА ВРЕДНОТО ВЪЗДЕЙСТВИЕ НА АЛУМИНИЕВИТЕ ЙОНИ С ЦИТРАТЕН БУФЕР ПРИ ИЗМЕРВАНЕ НА СВОБОДЕН ФЛУОР С ЙОН-СЕЛЕКТИВЕН ЕЛЕКТРОД Г. Ходжаоглу, Ф. Ходжаоглу, И. Кръстев	193
69. ВОДОРОДЕН ЕЛЕКТРОХИМИЧЕН КОМПРЕСОР – ИНОВАТИВЕН ДИЗАЙН, ЕЛЕКТРОДНА СТРУКТУРА И МЕТОДИ ЗА ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ Г. Борисов, Н. Борисов, Е. Славчева	194

70. ВОДОРОДЕН ЕЛЕКТРОХИМИЧЕН КОМПРЕСОР В ДВУСТАПАЛЕН РЕЖИМ НА РАБОТА – МАТЕМАТИЧНО МОДЕЛИРАНЕ НА РАБОТЕН АЛГОРИТЪМ Н. Борисов, Г. Борисов, Е. Славчева	195
71. СИНТЕЗ НА ЗЕОЛИТИ ОТ АЛТЕРНАТИВНИ ИЗТОЧНИЦИ НА Si И Al Б. Барбов, Л. Димитров	196
72. СИНТЕЗ И СТРУКТУРНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА БОРОСИЛИКАТНИ НАНОКОМПОЗИТИ Х. Христов	197
73. ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИАЛИ БАЗИРАНИ НА Ni И Co ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В АЛКАЛЕН ЕЛЕКТРОЛИЗЪОР С АНИОНПРОВОДЯЩА МЕМБРАНА К. Максимова-Димитрова, Е. Лефтерова, Г. Борисов, Е. Славчева	198
74. ВЛИЯНИЕ НА ОТКРИТИЯ КОСМОС ВЪРХУ СТРУКТУРАТА И МЕХАНИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА СЪКЛОВАГЛЕРОДНИ ПОКРИТИЯ СЛЕД ПРОДЪЛЖИТЕЛЕН ПРЕСТОЙ НА МЕЖДУНАРОДНАТА КОСМИЧЕСКА СТАНЦИЯ (ISS) Д. Теодосиев, А. Бузекоева-Пенкова, К. Григоров, П. Цветков, Б. Цинцарски, А. Попова, А. Цанев	199
75. ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА Pb₃O₄-LiMn₂O₄ ЗА ЛИТИЕВО-ЙОННА СИСТЕМА С ВОДЕН ЕЛЕКТРОЛИТ Т. Петков, А. Момчилов, С. Станков, И. Попов	200
76. ТРИМЕРНИ ПОРЪОЗНИ МЕТАЛНИ СТРУКТУРИ ПОЛУЧЕНИ ЧРЕЗ СЕЛЕКТИВНО РАЗТВАРЯНЕ Т. Спасов, Л. Михайлов, Е. Василева	201
77. ЕКСТРАКЦИОННО-ХРОМОГЕННИ СИСТЕМИ ЗА НИКЕЛ(II), МЕД(II) И ЖЕЛЯЗО(III) С УЧАСТИЕ НА 5-МЕТИЛ-4-(2-ТИАЗОЛИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОЛ И ALIQUAT 336 Г. Тончева, И. Койчева, С. Чобанова, М. Календарска, К. Гавазов	202
ХИМИЯ НА ПОВЪРХНОСТТА	
78. ИЗСЛЕДВАНЕ НА КАТАЛИЗАТОР (10 % Co + 0.5 % Pd)/TiO₂ В ПРОЦЕСА ХИДРОГЕНИРАНЕ НА СО ПРИ НИСКО И ВИСОКО НАЛЯГАНЕ М. Шопска, С. Тодорова, А. Мартинес, Г. Кадинов	204
79. ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ И ПРЕДВАРИТЕЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА МАТЕРИАЛ НА ОСНОВАТА НА МЕДИЦИНСКОТО РАСТЕНИЕ БЯЛ РАВНЕЦ ЗА ОЧИСТВАНЕ НА ВОДНИ РАЗТВОРИ ОТ МЕДНИ ЙОНИ Л. Иванова, П. Василева, А. Дечева	206
80. АКТИВЕН ВЪГЛЕН ОТ ОТПАДНА БИОМАСА КАТО ЕФЕКТИВЕН АДСОРБЕНТ ЗА ОЧИСТВАНЕ НА ВЪЗДУХ ОТ ЗАМЪРСЯВАНИЯ С ЕТИЛАЦЕТАТ Д. Войкова, И. Спасова, Д. Ковачева, Б. Цинцарски, Т. Цончева	208
81. ОЦЕНКА НА РИСКА ОТ БИОАКУМУЛАЦИЯ НА ТЕХНОГЕННИ РАДИОНУКЛИДИ ОТ ПОЧВИ И ТРАНСФЕРА ИМ ПО ХРАНИТЕЛНАТА ВЕРИГА В УСЛОВИЯТА НА РЯЗКО ЗАТОПЛЯНЕ М. Върбева, П. Ковачева	210

58. АКТИВЕН ВЪГЛЕН ОТ ОТПАДНИ МОТОРНИ МАСЛА: СИНТЕЗ И ПРИЛОЖЕНИЕ КАТО НОСИТЕЛИ НА НАНОРАЗМЕРНИ Fe-Cr ОКСИДИ

Г. Исса^{1*}, С. Маринов¹, Н. Велинов², Д. Ковачева², И. Спасова², Т. Цончева¹

¹Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 9

²Институт по обща и неорганична химия – БАН
София 1113, ул. акад. Георги Бончев, бл. 11

*E-mail: issa@abv.bg

Устойчивото опазване на околната среда предвижда развитие и приложение на ефективни технологии, които могат не само да сведат до минимум вредните емисии, но и да осигурят пълноценно оползотворяване на отпадните странични продукти. По-настоящем транспортният сектор се счита за основен източник на замърсители. Сред тях използваните моторни масла представляват значителен екологичен проблем, тъй като не се разграждат при обикновени условия и съдържат канцерогенни и токсични химични съединения, като полициклически ароматни въглеводороди с висок вискозитет, кислород-съдържащи съединения, смоли, лакове и др. Известно е, че активните въглени притежават нееднородна микро/мезопореста структура, а също така и регулируеми химични свойства на повърхността, дължащи се на присъствието на различни киселинни и основни повърхностни функционални групи. Използването на активните въглени като носители при получаването на наноразмерни мултикомпонентни материали е предпоставка за поддържане на активната фаза във високодисперсно състояние, генериране на нови каталитични свойства в редица каталитични реакции [1]. От друга страна, наноразмерните композитни материали разкриват практически неограничени възможности за оптимизиране на свойствата на катализаторите чрез възникване на сложни електронни ефекти, произтичащи от изграждането на смесени оксидни структури и/или интерфейсни слоеве, с което се регулира дисперсността, морфологията, редукционните и каталитичните свойства на материалите. Съществен резултат от предишни наши изследвания [1] е разработването на активни въглени, на основата на отработено моторно масло. Авторите установяват, че тези активни въглени са подходящи носители за стабилизиране на силно дисперсни желязо, цинк и цинк феритни наночастици. Цел на настоящото изследване е разработване на наноразмерни мултикомпонентни катализатори на основата на активен въглен, синтезиран от смес от отработено моторно масло и полимерни отпадъци от полиетилен терефталат (AC_MMT) или термопластични фенол-формалдехидни смоли (AC_MMF). Отправна точка в изследванията е разкриването на основните свойства на получените активни въглени и тяхното влияние върху формирането на хром- и/или желязооксидната фаза. За придобиване на нова информация за структурата и функционалните особености на получената серия въглеродни материали бе използван комплекс от физикохимични методи. Получените активни въглени на основата на отработено моторно масло притежават висока специфична повърхност и добре развита микро- и мезопореста структура. Повърхностните функционални групи са определени количествено по метода на Бюм. Установено е наличието на киселинни (главно карбонилни) и базични групи. Рентгеновите дифрактограми на получените желязни модификации съдържат интензивни рефлексии, които се дължат на стенно центрирана кубична структура на Fe_3O_4 със

среден размер на кристалитите 10 nm за Fe/AC_MMT и 14 nm за Fe/AC_MMF. При последния се наблюдават рефлексии, типични за присъствието на хематит Fe_2O_3 с размер 33 nm. В рентгенограмите на монокомпонентните хромни модификации не се наблюдават никакви рефлексии, типични за присъствие на хромоксидна фаза, което свидетелства за нейната фина дисперсност. При 1Fe1Cr/AC_MMT се регистрират много широки рефлексии на смесена хром-желязо оксидна шпинална фаза ($\text{Cr}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$). При 1Fe1Cr/AC_MMF се наблюдават и магнетитни частици със среден размер на кристалитите 7 nm. Мъосбауеровите спектри на всички модификации съдържат секстетни и дублетни компоненти (Таблица 1). Секстетният компонент (Sx1) в спектъра на Fe/AC_MMF с относително тегло 12 % съответства на наличие на малки количества хематит.

Таблица 1. Мъосбауер параметри на всички желязни модификации

Sample	Components	δ , mm/s	$\Delta(2\epsilon)$, mm/s	B_{hf} , T	Γ_{exp} , mm/s	G, %
Fe/AC_MMF	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.38	-0.17	50.9	0.30	12
	Sx2- $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	0.01	48.6	0.50	37
	Sx3- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.60	0.02	43.8	1.49	42
	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.34	0.69	-	0.61	9
1Cr1Fe/AC_MMF	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	0.00	48.5	0.66	3
	Sx2- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.60	0.00	44.0	0.64	4
	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.34	0.99	-	0.76	93
Fe/AC_MMT	Sx1- $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.30	0.00	47.9	0.64	14
	Sx2- $\text{Fe}^{2.5+}_{\text{octa}}$ - $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	0.60	-0.03	43.2	2.68	53
	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.34	0.77	-	0.74	33
1Cr1Fe/AC_MMT	Db - $\text{Fe}^{3+}_{\text{octa}}$	0.35	1.04	-	0.72	100

Основната част от спектъра се състои от секстети (Sx2 и Sx3), които отговарят на Fe^{3+} и $\text{Fe}^{2.5+}$ йони с високо относително тегло, съответно в тетраедрична и октаедрична позиция на магнетит. Тези секстети се наблюдават и при добавянето на хром към желязото (1Cr1Fe/AC_MMF). Fe^{3+} йони в тетраедрична и октаедрична позиция се регистрират и при Fe/AC_MMT. Липсата на секстет при последния вероятно се дължи на формиране на смесена Cr-Fe оксидна шпинална фаза. Появата на дублетна част с високо относително тегло на всички модификации разкрива също наличие на суперпарамагнитни фази, като Cr-заместен хематит, Cr-заместен магнетит и стехиометричен FeCr_2O_4 . В заключение ще се отбележи, че активните въглени на основата на отработено моторно масло са перспективни материали, като носители за стабилизиране на фино дисперсни желязо- и хромоксидни наночастици. Въглеродният носител активно участва във формирането на сложна оксидна фаза, състояща се от Cr-заместени магнетит и хематит и стехиометричен Cr-Fe шпинелен оксид. Дисперсността, окислителното състояние и локализацията на нанесените частици могат да бъдат контролирани чрез текстурните особености на въглеродната матрица.

Благодарности

Авторите изказват благодарност за финансирането по проект на МОН от Национална програма „Млади учени и постдокторанти“ DCM#577/17.08.2018 и проект ФНИ КП-06-H27/9.

Литература

- [1]. Т. Tsoncheva, A. Mileva, S.P. Marinov, D. Paneva, N. Velinov, I. Spassova, A. Kosateva, D. Kovacheva, N. Petrov, Micro and Mesoporous Mater. 259 (2018) 9.

Ключови думи: активен въглен, желязо- и хромоксидни наночастици