БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

Институт по катализ – БАН

Катализатори на основата на оксиди на преходни метали за пълно окисление на летливи органични съединения (ЛОС) и CO

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд, представен за присъждане

на образователна и научна степен „доктор“

Божидар Красимиров Граховски

Научен ръководител: проф. д-р Силвия Тодорова

София, 2025 г.

I . Увод:

Летливите органични съединения (ЛОС) са вещества с температура на кипене 50-260 ˚С при атмосферно налягане. Това е широк клас от съединения: парафини, алдехиди, кетони, алкохоли, етери, естери, ароматни съединения, халогенирани въглеводороди и много други. Летливите органични съединения могат се отделят като газове от твърди или течни вещества и са един от основните замърсители на околната среда. Нарастващата с все по-големи темпове индустриализация в наши дни води до драстични увеличения на емисиите от ЛОС в световен мащаб. Въпреки, че освобождаването на вредни газови емисии от ЛОС в атмосферата е резултат от природни и човешки дейности се смята, че именно антропогенния фактор е основната причина за по-голямата част от тях. ЛОС имат различни вредни въздействия върху човека и природата, като ефекта зависи от вида и концентрацията им. ЛОС са с основен принос за формирането на вторични органични аерозоли, тропосферен озон и фини прахови частици в ниските слоеве на атмосферата, което от своя страна води до образуването на фотохимичен смог. Взаимодействието между ЛОС и азотни оксиди (NOx) в присъствие на слънчевата светлина довежда до получаване на различни фотохимични оксиданти (озон, пероксиацилнитрати, пероксиди и други). Високи концентрации на ЛОС могат да причинят различни краткосрочни раздразнения- замаяност, гадене, главоболие, а някои от тях са канцерогенни за хората и животните.

CO е газ, който се образува при непълното изгаряне на различни горива-природен газ, нефт, бензин, въглища и др. Промишлените процеси, включващи производство на електроенергия, рафиниране на петрол, химични производства, както и автомобилният транспорт имат основен принос за отделянето на вредните газови емисии, съдържащи CO. Въглеродният оксид може да се счита за индиректен парников газ, допринасящ за климатичните промени поради неговата способност да реагира с други замърсители на въздуха, формирайки вреден приземен озон или да се окисли до CO_2, който е измежду добре познатите парникови газове. Емисиите на CO са предизвикани главно от антропогенни горивни източници, но също така този газ се отделя в атмосферата и от естествената среда в резултат от изригването на вулкани, от горски пожари и от блатни газове. Въглеродният оксид е изключително опасен за човешкото здраве при вдишване, заради способността му лесно да се свързва с хемоглобина, образувайки карбоксихемоглобин. По този начин се

намалява капацитета за пренос на кислород на кръвта, което води до неблагоприятни последици върху сърдечно-съдовата система.

Познати в практиката са няколко начина за обезвреждане на вредни газови емисии, като каталитичното окисление има основни предимства пред останалите методи. Катализаторите за пълно окисление на ЛОС и СО трябва да притежават висока каталитична активност в широк температурен интервал, селективност и стабилност на работа в широк диапазон на изменение на обемната скорост и концентрацията на замърсителите. Катализаторите за окисление на ЛОС и СО могат да бъдат групирани в няколко основни класа:

1) катализатори на основата на благородни метали (Pt, Pd, Au, Ag, моно- или биметални);

2) катализатори на основата на метални оксиди- масивни или в нанесен вид (Co, Mn, Ni и др.);

3) катализатори на основата на смеси от благороден метал и оксид на преходен метал.

Металните оксиди са сред алтернативите на скъпоструващите благородни метали. Те притежават следните няколко предимства: висока активност в широк температурен интервал, добра селективност, ниска себестойност. В сравнение с благородните метали проявяват по-слаба активност, но са по-устойчиви на каталитично отравяне.

Добре известно е, че каталитичните свойства се определят основно от структурата и дисперсността на активната фаза, както и от взаимодействието й с носителя. Свойствата на зеолитите, зеолитите с второ ниво на порьозност, мезопорестите материали и йерархичните макро-мезопорести материали дават основание да се предположи, че приложението им като носители би било ефективен начин за повишаване на каталитичната активност, поради тяхната специфична структура и наличието на йонообменни центрове. От една страна би могло да се очаква формирането на добре разпределени и стабилни оксидни частици, а от друга- създаването на нови специфични активни центрове.

Целта на настоящата работа е разработването на високоактивни катализатори за процеси на очистване на газове, съдържащи ЛОС и СО, посредством модифициране на зеолити, зеолити с второ ниво на порьозност и мезопорести материали с оксиди на преходни метали (Co_3O_4, MnOx или комбинация от тях). Този тип катализатори са от съществено значение за практиката поради съчетаването на следните няколко предимства:

- силно развита повърхност, благоприятстваща формирането на фино дисперсни частици от активната фаза и предотвратяваща агломерацията им;

- развитата мрежа от канали при мезопорестите материали, благоприятстваща дифузията на реагентите до каталитично активните центрове;
- наличие на йонообменни центрове, които могат да се обменят с различни видове йони в зависимост от целта на каталитичната реакция.

При решаването на разгледаните задачи са приложени следните подходи:

1. Синтез на каталитични образци посредством метода на импрегниране на избрани носители (микропорести и мезопорести материали) с различни прекурсори.

2. Охарактеризиране на получените каталитични образци, посредством различни физико-химични методи (преди и след каталитична реакция).

3. Каталитични измервания за установяване на влиянието на количеството оксидна фаза, състоянието и дисперсността на активните компоненти и съотношението между тях, ефекта на структурата на носителя, метода на нанасяне и вида на прекурсора върху каталитичната активност и селективност.

II. Експериментална част

1. Синтез на каталитични образци (импрегниране на носителя)

Методът на импрегниране се състои в пропиване на носителя с воден разтвор на едно или няколко съединения, влизащи в състава на катализатора. Това е прост и ефективен метод, осигуряващ висока дисперсност на активната фаза, което от своя страна води до максимална използваемост на активния компонент.

Синтезирани са три серии каталитични образци посредством метода на импрегниране. За всяка една от сериите са използвани носители с различна порьозност: микропорьозен ZSM-5, ZSM-5 с второ ниво на порьозност и мезопорест силициев оксид SBA-15. При синтеза на каталитичните образци от първата серия като микропорест носител е използван зеолит ZSM-5 с различно съотношение на Si/Al в структурата (Si/Al=23, Si/Al=40, Si/Al=100). На всеки един от зеолитите е нанесен 5% (тегловни) Co от кобалтов ацетат. Кобалтовата сол се разтваря в дестилирана вода, носителят се суспендира в разтвора и хомогенизира посредством магнитна бъркалка, след което се суши при 60 ^{o}C за 12 часа. Получените субстанции се калцинират в тръбна пещ, в поток от въздух при температура 450 ^{o}C в продължение на 3 часа. Предполага се, че различното съотношение на Si/Al в структурата на ZSM-5 ще окаже влияние върху каталитичната активност на получените образци след нанасяне на кобалта (еднакъв процент от прекурсор $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$).

За синтез на втората серия катализатори като носител отново е използван зеолит ZSM-5 с различно съотношение на Si/Al (Si/Al=23, Si/Al=40, Si/Al=50). Носителят се обработва (третира) преди синтеза с воден разтвор на флуороводородна киселина (HF) и амониев флуорид (NH_4F) с цел получаване на йерархична порьозност вследствие на неселективното извличане на силиций и алуминий от зеолитната структура. Всеки един от зеолитите се третира на серии (четири образеца по 1 гр.), като за всеки грам се използват 10 гр. NH_4F, 60 мл. 0,25 M воден разтвор на HF и 60 мл. дестилирана вода. Количеството амониева сол се разтваря напълно в дестилирана вода, след което се добавя разтвора на флуороводородната киселина. Всеки грам от зеолит ZSM-5 (с различно съотношение на Si/Al) се третира 30 минути при непрекъснато разбъркване на магнитна бъркалка и стайна температура, след което се филтрува, измива и суши за 12 часа при 80 ^{o}C. На всеки един от зеолитите е нанесен

5% Co от кобалтов ацетат по метода на импрегниране, а получените проби са калцинирани при същите условия, описани в първата серия. Главната цел е изследване влиянието на формираната вторична порьозност върху каталитичната активност в реакции на пълно окисление на ЛОС.

При синтеза на третата серия като катализаторен носител е използван мезопорест силициев оксид SBA-15. Получени са три каталитични образци (два еднокомпонентни на основата на Co и един двукомпонентен Co-Mn): 5% Co-SBA-15 (acetate), 5% Co-SBA-15 (nitrate) и 2.5% Co-2.5% Mn-SBA-15 (acetate). За еднокомпонентните катализатори на основата на Co са използвани две различни соли като източник на кобалт- $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ и $Co(NO_3)_2.6H_2O$. Двукомпонентен образец 2.5% Co-2.5% Mn-SBA-15 е получен от съвместен разтвор на $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ и $Mn(CH_3COO)_2.4H_2O$. Всички образци от серията са калцинирани в поток от въздух при температура 450 ^oC в продължение на 3 часа. Отчетено е влиянието на двете кобалтови соли (кобалтов ацетат и кобалтов нитрат), както и наличието на втори компонент в системата (в случая Mn в образец 2.5% Co-2.5% Mn-SBA-15) върху каталитичната активност.

2. Каталитична активност

Каталитичните тестове в реакции на пълно окисление на ЛОС (пропан, бутан, хексан) са проведени в проточен тип реактор с обемна скорост на газа 100 000 h^{-1}. Каталитичните образци (с размер на частиците от 0.30-0.63 mm) се зареждат в реактора с диаметър 6 mm. Реакционната температура е поддържана по такъв начин, че максималното отклонение да не превишава +/-1 ^oC. Входната концентрация на пропан, бутан и хексан е съответно 0.03 об.%, 0.02 об.% и 0.035 об.% , а на кислорода 16 об.%. Всички захранващи газови смеси са балансирани до 100 об.% с азот. На всеки един от образците е направена предварителна обработка в смес от 84 об.% азот и 16 об.% кислород при температура 300 ^oC за един час. Общият обем на катализаторния слой е коригиран до 0.5 cm^3 (0.3 cm^3 катализатор и 0.2 cm^3 частици от кварцово стъкло). Газови анализатори ($CO/CO_2/O_2$ Teledyne, Model T803 CA 92131, USA, 2011) и THC-FID (Horiba, Kyoto, Japan) са използвани за анализ на общото съдържание на въглеводородите.

Каталитичните тестове в реакция на окисление CO са проведени в проточен тип реактор с обемна скорост на газа от 100 ml/min. Входната концентрация на въглероден оксид е 2 об.%, а на кислорода 10 об.%. Захранващата газова смес е балансирана до 100 об.% с He, като скоростта на потока е регулирана чрез масфлоу контролери за дебит. Обемът на катализаторния слой е 0.5 cm^3 с размер на частиците 0.63-0.80 mm. Каталитичните образци се зареждат в кварцов вертикален проточен реактор (с диаметър 6 mm), като на всеки един от тях е направена предварителна обработка в азот (30 минути при 300 ^oC) преди каталитичен тест. Реакционните компоненти (CO и O_2) и продукта на реакцията (CO_2) се определят чрез газов анализатор SICK GMS840 снабден с шест анализаторни модула за анализ на пет компонента (CO, CO_2, O_2, H_2, CH_4 и CO в ppm) в реално време.

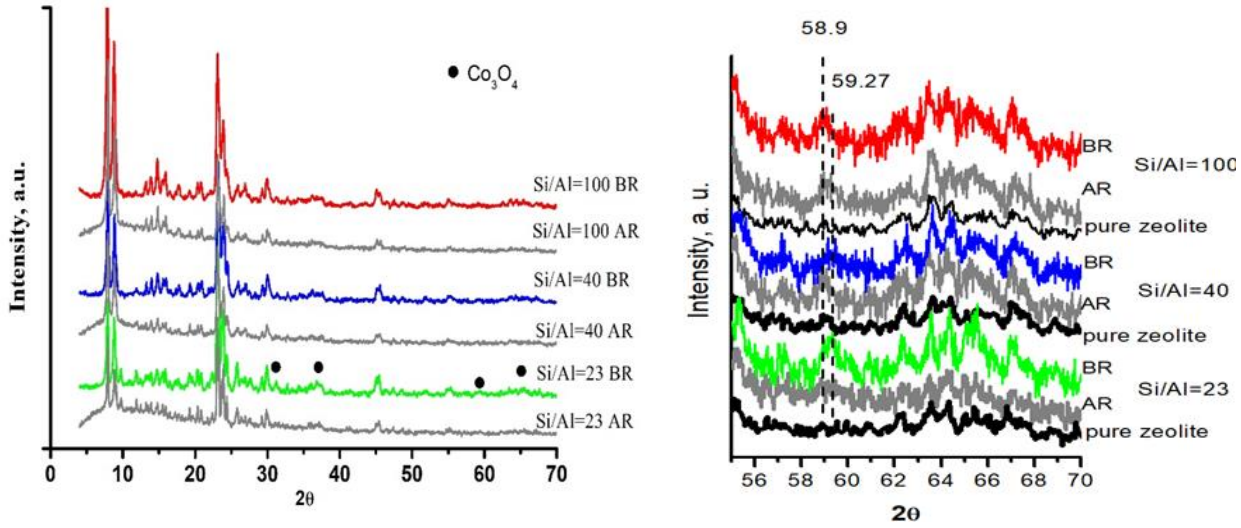
Получените каталитични образци от сериите са охарактеризирани чрез различни физико-химични методи- рентгенова дифракция, рентгеново разсейване под малък ъгъл, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, температурно-програмирана редукция, UV-Vis спектроскопия, инфрачервена спектроскопия, ядрено магнитен резонанс, текстурен анализ чрез адсорбция на азот, сканираща електронна микроскопия, трансмисионна електронна микроскопия.

III. Резултати и дискусия

1. Катализатори на основата на зеолит ZSM-5, модифициран с кобалт.

Първата серия образци се състои от катализатори на основата на кобалт, нанесен върху зеолит ZSM-5 с различно съотношение на Si/Al (23, 40 и 100). Катализаторите са означени 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23), 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=40) и 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=100) съответно и са тествани в реакции на пълно окисление на ЛОС (етан, пропан, бутан и *n*-хексан) и CO. Основната цел на експеримента е проследяването на влиянието на съотношението Si/Al в структурата на ZSM-5 и изясняване на получените резултати от каталитичните тестове посредством охарактеризиране на образците (преди-BR и след катализ-AR) чрез различни физикохимични методи.

На фигура 1 са показани рентгеновите дифрактограми на трите изследвани образци (преди и след катализ). Дифракционни линии при 2θ=31.2°, 36.7°, 59.3° и 65.3° се наблюдават в рентгенограмата на свежия образец (преди каталитичните изпитвания) 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23)-BR. Те добре съвпадат с дифракционните максимуми на кристален кубичен Co_3O_4 (PDF: 01-080-1533). Тъй като дифракционните линии за Co_3O_4 са слабо интензивни, широки и се припокриват с тези на зеолита е изследвана и областта 2θ=55° -70° при по-малка стъпка. Дифракционната линия при 2θ=59.3°, която не се припокрива с линии на зеолита се установява в този интервал. Тя съответства на Co_3O_4 [511]. Както се вижда от фигура 1 б) тази дифракционна линия е най-интензивна при образеца със съотношение Si/Al=23 и е значително по-слаба при останалите два образеца (Si/Al=40 и Si/Al=100), като при тях тя се припокрива с друга, съответстваща на кобалтов силикат. Синият цвят, получен след калцинирането на тези два образеца (5% Co-ZSM-5 (Si/Al=100) и 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=40)) е допълнително доказателство за образуването на кобалтов силикат. При образците с по-високо съдържание на Si (ZSM-5 (Si/Al=100) и ZSM-5 (Si/Al=40)), дифракционните максимуми за силикатни фази са по-интензивни. След каталитичен тест може да се отчете намаляване на интензитета на дифракционната линия при 2θ=59.3° за Co_3O_4 и същевременно увеличаване на интензитета на линията, съответстваща на кобалтов силикат.



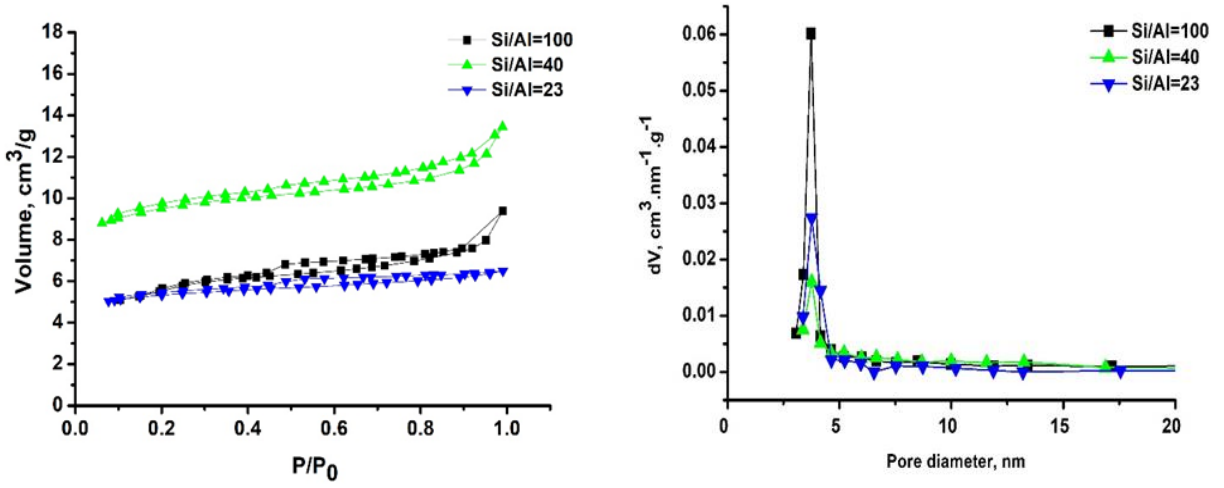
(а) *(б)*

Фигура 1. Рентгенови дифрактограми на Co-ZSM-5 катализатори с различно съотношение на Si/Al (23, 40 и 100) преди (BR) и след (AR) каталитично окисление на пропан (а) и рентгенови дифрактограми на Co-ZSM-5 катализатори с различно съотношение на Si/Al (23, 40 и 100) преди (BR) и след (AR) каталитично окисление на пропан в диапазона 2θ= 55°–70° (б).

Текстурните характеристики (специфична повърхност и обем на порите) са определени чрез BET анализ (физична адсорбция на азот). Както може да бъде отчетено от таблица 1 въвеждането на кобалта води до намаляване на специфичната повърхност и обема на микропорите във всяка от разгледаните проби. Въпреки това общият обем на порите на носителите и изследваните катализатори изглежда се запазва около 0.2 cm^3/g. Средният диаметър на порите слабо намалява вследствие нанасянето на кобалта, като най-малко е това намаление при образец 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23), следван от 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=40) и 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=100).

Таблица 1. Текстурни характеристики на Co-ZSM-5 катализатори и съответства-щият им носител зеолит ZSM-5 с различно съотношение на Si/Al.

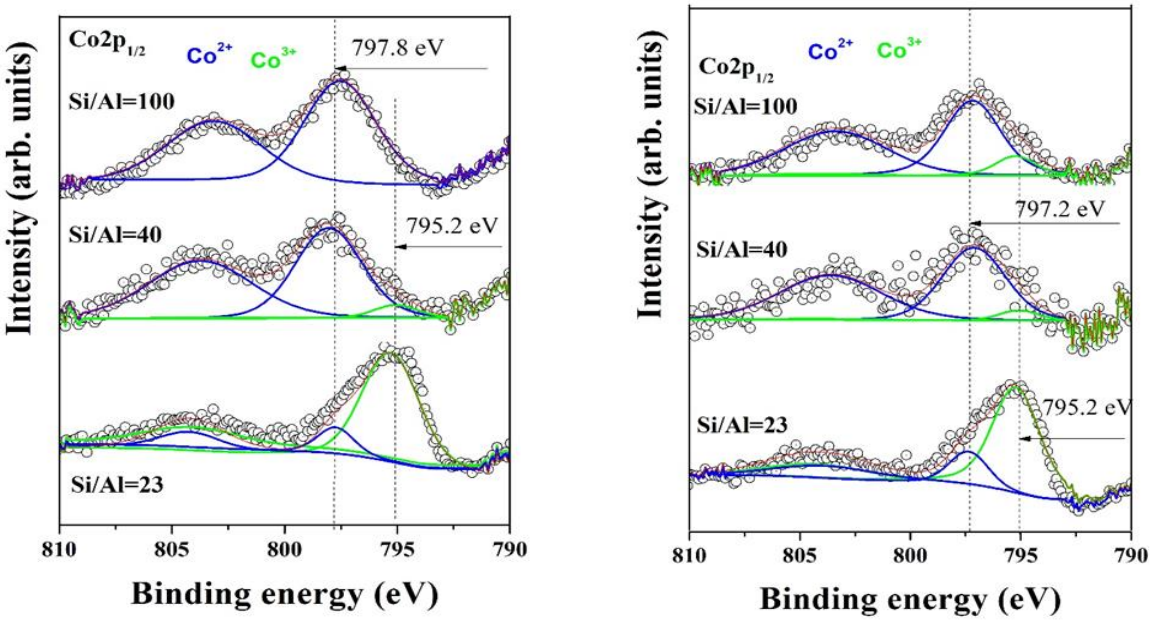
Проба	S_{BET}, (m^2/g)	$V_{mic.}^a$, (cm^3/g)	V_t^b (cm^3/g)	Среден диаметър на порите nm
зеолит ZSM-5(Si/Al = 100)	**340**	**0.15**	**0.25**	**3.38**
5% Co-ZSM-5(Si/Al = 100)	**310**	**0.10**	**0.24**	**3.26**
зеолит ZSM-5(Si/Al = 40)	**331**	**0.16**	**0.25**	**2.98**
5% Co-ZSM-5 (Si/Al = 40)	**317**	**0.12**	**0.21**	**2.87**
зеолит ZSM-5(Si/Al =23)	**349**	**0.16**	**0.20**	**2.34**
5% Co-ZSM-5 (Si/Al =23)	**302**	**0.12**	**0.17**	**2.52**



а) *б)*

Фигура 2. Изотерми на адсорбция/ десорбция на азот (а) и разпределение на порите по размер (б) на Co-ZSM-5 катализатори с различно съотношение на Si/Al (23, 40 и 100).

Повърхностната концентрация и степените на окисление на кобалта в изследваните каталитични образци са определени чрез РФС. На фигура 3 са показани рентгеновите фотоелектронни спектри в областта $Co2p_{1/2}$ преди катализ (лява част) и след катализ (дясна част). Наличието на Co^{3+} се потвърждава от пик със свързващи енергии 795.2-795.3 eV, а присъствието на Co^{2+} от пик със свързваща енергия 797.1-797.8 eV. Разглеждайки данните от таблица 2 се вижда, че Co^{2+} е единствената форма на кобалта на повърхността преди каталитичните изпитвания за образец 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=100) и е преобладаваща на повърхността на 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=40). Co^{3+} е основната форма на кобалта на повърхността на катализатор 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23) преди и след каталитичен тест. За първите две проби, в които преди реакция кобалтът присъства на повърхността главно като Co^{2+}, част от него се окислява до Co^{3+} след каталитична реакция, което води до слабо повишаване на повърхностната му концентрация. От таблица 2 също може да бъде отчетено почти двойното повишаване на повърхностната концентрация на кобалта след катализ за образец 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23), което може да се дължи на редиспергиране на частиците от Co_3O_4. Изказаното предположение е в съответствие с данните от рентгеновата дифрактограма на образец 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23). Линията при 2θ=59.3º, съответстваща на Co_3O_4 е по-интензивна преди катализ, докато след каталитичен тест тя е по-слабо интензивна и по-широка.

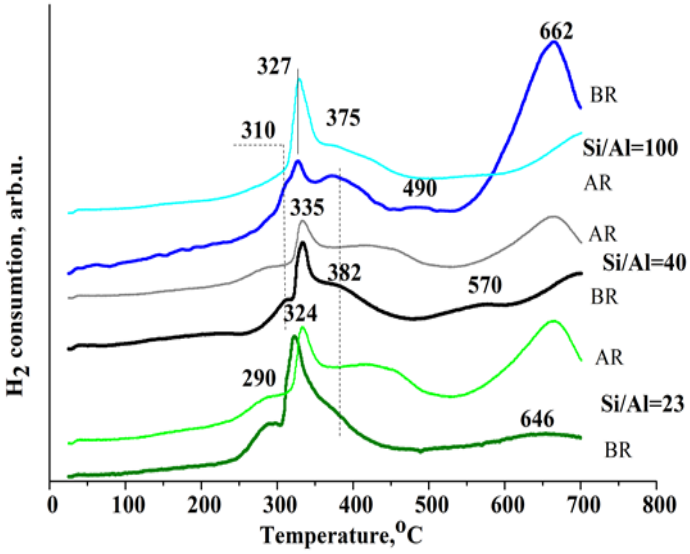


Фигура 3. РФ спектри в областта Co2p$_{1/2}$ на получените Co-ZSM-5 катализатори с различно съотношение на Si/Al (23, 40 и 100) преди (ляво) и след (дясно) каталитично окисление на пропан.

Таблица 2. Повърхностни атомни концентрации на кобалта в катализатори 5% Co-ZSM-5.

	Co2p$_{1/2}$ преди реакция		Co2p$_{1/2}$ след реакция	
5% Co-ZSM-5 (Si/Al = 100)				
Concentration, at.%	**4.60**		**3.19**	
BE, eV		**797.8**	**795.2**	**797.2**
Concentration, at.%		**Co^{2+} (4.60)**	**Co^{3+}(0.33)**	**Co^{2+}(2.86)**
5% Co-ZSM-5 (Si/Al = 40)				
Concentration, at.%	**2.26**		**1.52**	
BE, eV	**795.2**	**797.8**	**795.2**	**797.1**
Concentration, at.%	**Co^{3+} (0.04)**	**Co^{2+} (2.22)**	**Co^{3+} (0.08)**	**Co^{2+}(1.44)**
5% Co-ZSM-5 (Si/Al = 23)				
Concentration, at.%	**2.61**		**5.4**	
BE, eV	**795.3**	**797.7**	**795.2**	**797.3**
Concentration, at.%	**Co^{3+}(2.11)**	**Co^{2+}(0.50)**	**Co^{3+}(3.96)**	**Co^{2+}(1.44)**

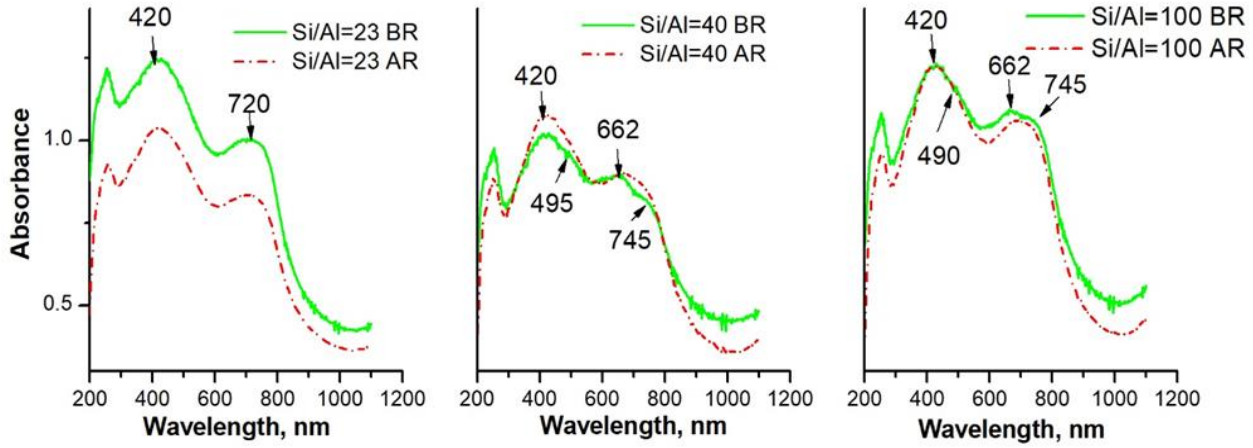
TPR профилите на всички каталитични образци (преди и след каталитично окисление на пропан) от изследваната серия са показани на фигура 4. В интервала до 450 ^{o}C се наблюдават три основни максимума на поглъщане на водород: при 290 ^{o}C за образец 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23) и 310 ^{o}C за останалите два. Най-острият и добре разграничим пик за всички проби се локализира в интервала 324-337 ^{o}C, последван от широки пикове при около 380 ^{o}C. TPR профилите на всички изследвани образци (след каталитичен тест) показват следните характеристики: слабо изместване на редукционните максимуми за Co_3O_4 към по-високи температури и увеличаване на консумацията на водород в областта на редукция на частиците от Co_3O_4 силно взаимодействащи с носителя.



Фигура 4. TPR-спектри (преди и след каталитично окисление на пропан) на Co-ZSM-5 катализатори с различно съотношение на Si/Al (23, 40 и 100).

От UV-Vis спектрите (фигура 5) на всички изследвани образци от серията се доказва наличието на кобалтовооксидната фаза Co_3O_4 с появата на ивици при 420 nm и 745 nm (720 nm). В допълнение на тези две ивици, рамена при 495 nm и 662 nm се виждат при образците 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=40) и 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=100). Според литературата рамото при 495 nm може да бъде приписано на Co^{2+} йони, разположени в синусоидалния канал на ZSM-5 (γ-места), а ивицата при 662 nm на Co^{2+} йони, координирани към правоъгълника от четири кислородни атома на стените на основните канали на ZSM-5 (α-места) таблица 3. Данните

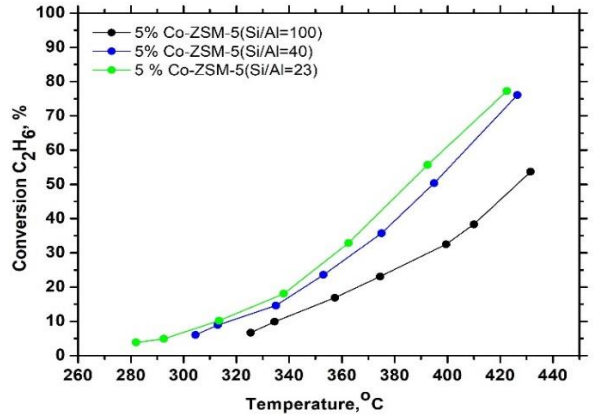
са в съответствие с TPR изследванията, където се наблюдава редукционен максимум, съответстващ на редукция на Co^{2+} йони в местата за йонообмен



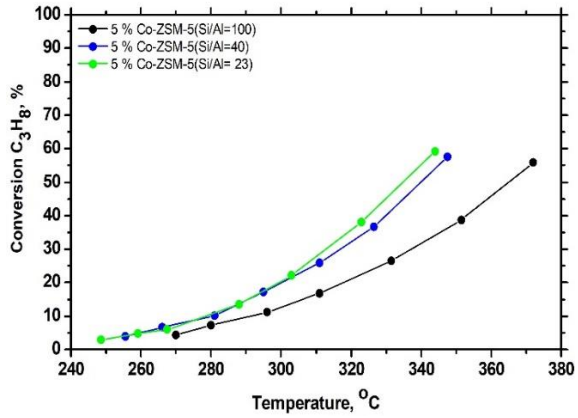
Фигура 5. UV-Vis спектри на Co-ZSM-5 катализатори с различно съотношение на Si/Al (23, 40 и 100) преди (BR) и след (AR) каталитично окисление на пропан.

На основа на резултатите от различните физикохимични методи, могат да се направят следните изводи:

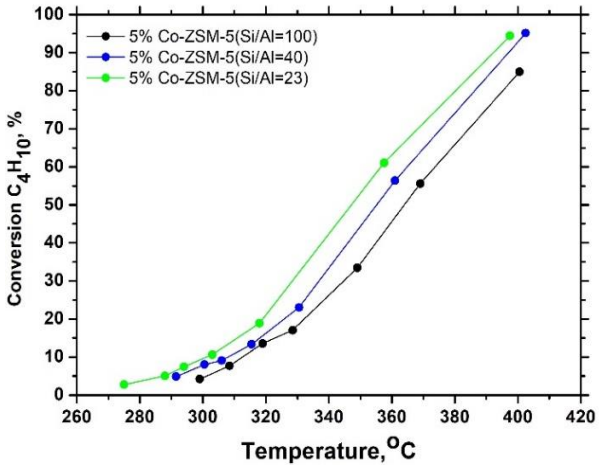
- Различни по вид кобалтовооксидни частици се формират на повърхността на Co-ZSM-5 катализаторите- фази от Co_3O_4, Co^{2+} в различни йонообменни места (α и γ места), оксокатиони съдържащи Co^{2+} ($[Co\text{-}O\text{-}Co]^{2+}$) и/или CoOx, стабилизирани в зеолита, както и силикатни фази.
- На повърхността на носителя се формират различни типове Co_3O_4: сравнително големи частици Co_3O_4 и малки силно взаимодействащи с носителя частици Co_3O_4.
- Голяма част от кобалта в каталитичен образец 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23) е под формата на кристални фази от Co_3O_4, докато в останалите две проби е главно по формата на фино дис-пергиран Co_3O_4 и Co^{2+} в различни позиции. Наблюдава се и повишено взаимодействие между кобалтовооксидните фази и носителя след каталитичното окисление на пропан.



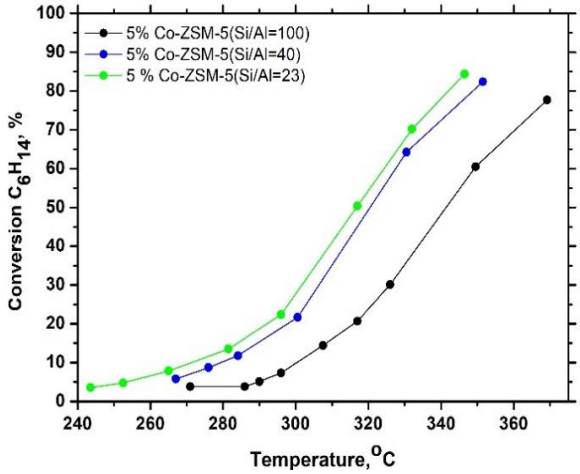
а)



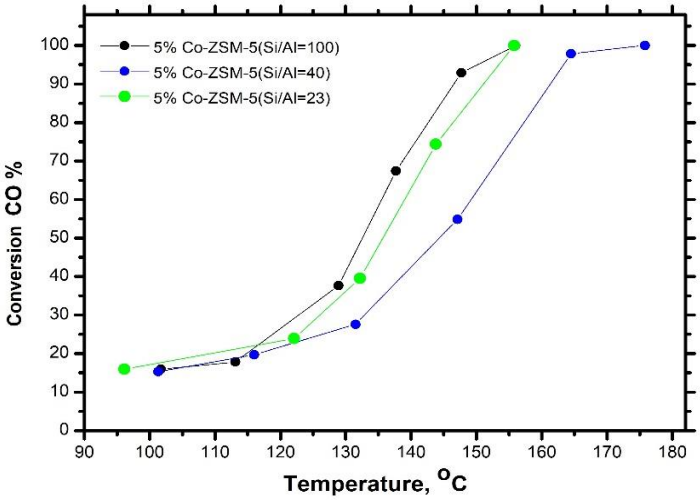
б)



в)



г)



д)

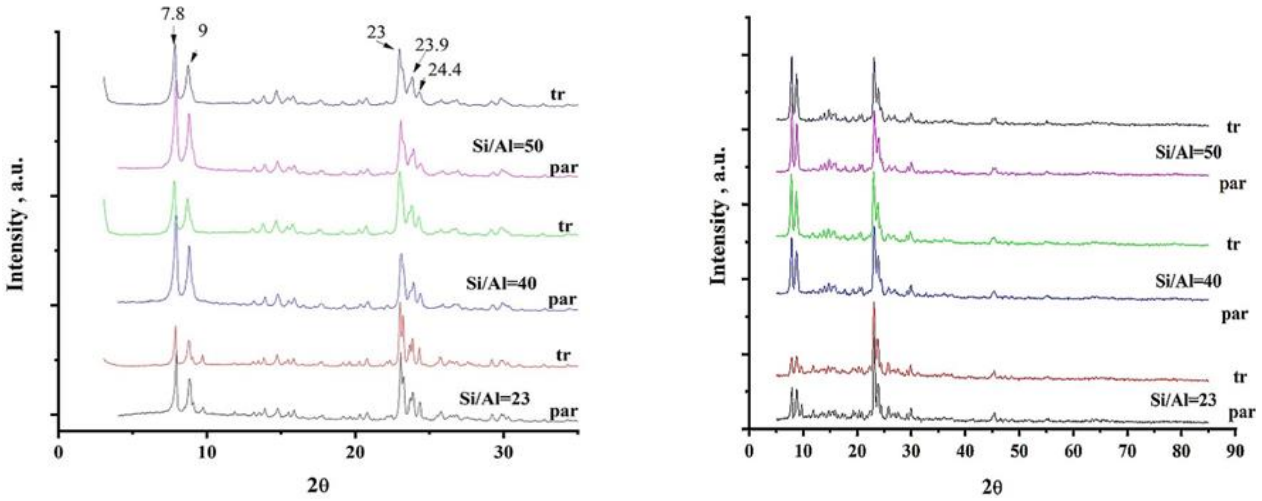
Фигура 6. Температурна зависимост на окисление на а) етан, б) пропан, в) бутан, г) n- хексан и д) CO.

Каталитичната активност на образците е изследвана в реакции на пълно окисление на различни ЛОС и CO. На фигура 6 е показана температурната зависимост на окислението на: а) етан, б) пропан, в) бутан, г) *n*-хексан и д) CO върху Co-ZSM-5 катализатори с различно съотношение Si/Al. Високата активност на 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23) катализатор може да се свърже с присъствието на фаза от Co_3O_4, която се редуцира при най-ниска температура, в сравнение с редукцията на същата фаза при останалите образци.

2. Катализатори получени след обработване на носител зеолит ZSM-5 с разтвор на флуороводородна киселина и амониев флуорид.

В този раздел са описани изследванията на каталитични образци с носител зеолит ZSM-5, но след формиране на допълнителна порьозност. Тестовите реакции са пълно окисление на пропан и *n*-хексан. Допълнителната порьозност е получена посредством третирането на носителя с воден разтвор на флуороводородна киселина и амониев флуорид. Очакванията в случая са свързани с това, че въвеждането на второ ниво на порьозност ще окаже положителен ефект върху каталитичната активност вследствие на подобрения достъп на реагентите до активните центрове на получените катализатори.

На фигура 7 а) са показани рентгеновите дифрактограми на изходния зеолит ZSM-5 (par.) с различно съотношение на Si/Al и на получените вследствие на третирането с воден разтвор на 0,25 M HF и NH_4F материали (ZSM-5-tr.). Кристалността и структурните характеристики на зеолита са запазени след третирането. Рентгеновите дифрактограми на монокомпонентните (5% Co-ZSM-5) каталитични образци след калциниране при 450 ^oC са показани на фигура 7 б).



а) *б)*

Фигура 7. Рентгенови дифрактограми на (а) изходен и третиран зеолит ZSM-5; (б) изходен и импрегниран с кобалт третиран ZSM-5 с различни съотношение на Si/Al.

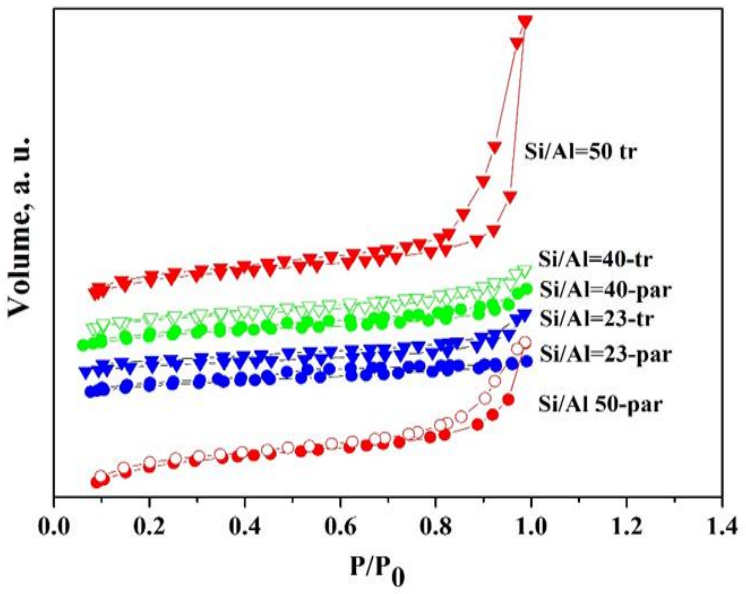
Не се наблюдават дифракционни линии за Co_3O_4 или фази от кобалтов силикат при всички изследвани катализатори, за които като носител е използван третирания ZSM-5. Наличието на фаза Co_3O_4 е потвърдено от данните на TPR и UV-Vis спектроскопия. Липсата на

дифракционни линии, съответстващи на Co_3O_4 е потвърждение за фина дисперсност на фазата, като това най-вероятно е резултат от обработката на зеолитите.

Специфичната повърхност и обема на микро-/мезопорите на изходния и третиран ZSM-5 са определени чрез физична адсорбция на азот (таблица 3, фигура 8). По-голямото поглъщане на азот се наблюдава в изотермите на пробите след третирането при парциално налягане близко до 1 в резултат на получената вторична порьозност и намаляването на размера на кристалите на ZSM-5. Най-ясно това е изразено при образеца ZSM-5 (Si/Al=50).

Таблица 3. Текстурни характеристики и елементен анализ на изходния и третиран зеолит ZSM-5 с различно съотношение Si/Al.

Проба	S_{BET}, (m^2/g)	V_t [a] (cm^3/g)	Среден диаметър на порите (nm)	V_{micro} [b], (cm^3/g)	V_{sec} [c], (cm^3/g)	Si/Al [d] (mol/mol)
$Si/Al=23_{(изх.)}$	349	0.20	2.3	0.16	0.04	22.2
$Si/Al=40_{(изх.)}$	331	0.25	3.0	0.16	0.09	34.2
$Si/Al=50_{(изх.)}$	340	0.25	3.4	0.15	0.10	47.8
$Si/Al=23_{(трет.)}$	358	0.25	3.3	0.15	0.15	39.6
$Si/Al=40_{(трет.)}$	392	0.30	3.4	0.15	0.15	37.5
$Si/Al=50_{(трет.)}$	442	0.60	6.5	0.15	0.45	47.8



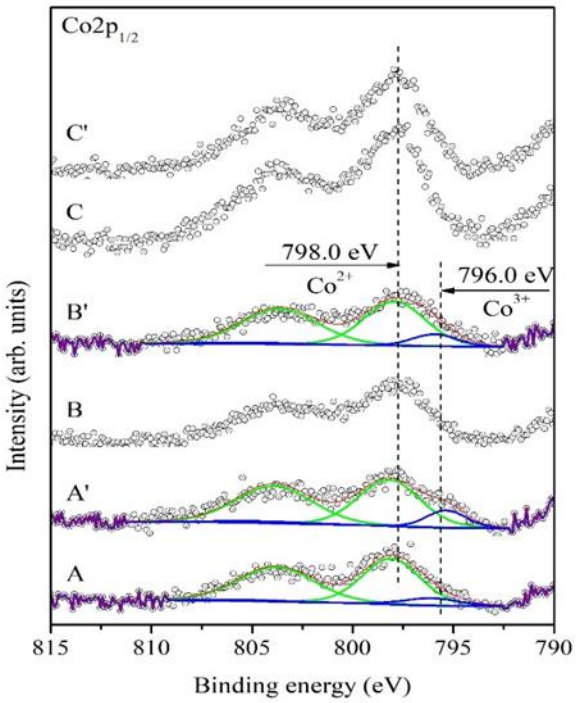
Фигура 8. Изотерми на адсорбция/десорбция на азот на изходния и третиран зеолит ZSM-5 с различно съотношение на Si/Al.

След третирането се наблюдава изменение в текстурните характеристики (специфична повърхност и обем на порите) на всеки един от зеолитите- увеличаване на специфичната повърхност, намаляване на обема на микропорите и увеличаване обема на мезопорите. Както се вижда пробите подложени на третиране увеличават обема на вторичните мезопори, като най-отчетливо това се наблюдава в проба ZSM-5 (Si/Al=50) (повече от четирикратно). Елементен анализ показва слабо увеличаване на съотношението Si/Al на пробите ZSM-5 (Si/Al=23) и ZSM-5 (Si/Al=40) в сравнение с това на изходния зеолит. Тези резултати показват незначителен процес на деалуминизация и липса на промяна на съотношението Si/Al за проба ZSM-5 (Si/Al=50). Въз основа на тези данни може да се направи заключението, че еднакви количества от двата елемента (Si и Al) са извлечени от структурата на зеолитите.

Степените на окисление на кобалта на повърхността на образците са определени чрез РФС. Концентрациите на кобалта и свързващите енергии на пробите преди и след катализ са представени в таблица 4.

Таблица 4. Повърхностни атомни концентрации на кобалта в катализатори 5% Co-ZSM-5-tr.

	Co2p$_{1/2}$ (преди реакция)		**Co2p$_{1/2}$ (след реакция)**	
5% Co-ZSM-5 (Si/Al = 50-tr.)				
Concentration, at.%	**3.64**		**3.41**	
BE, eV		**798.0**		**797.8**
Concentration, at.%		**Co^{2+} (3.64)**		**Co^{2+} (3.41)**
5% Co-ZSM-5 (Si/Al = 40-tr.)				
Concentration, at.%	**1.93**		**1.86**	
BE, eV		**797.9**	**795.9**	**797.9**
Concentration, at.%		**Co^{2+} (1.93)**	**Co^{3+} (0.24)**	**Co^{2+} (1.62)**
5% Co-ZSM-5 (Si/Al = 23-tr.)				
Concentration, at.%	**1.96**		**2.11**	
BE, eV	**796.1**	**798.1**	**795.4**	**798.2**
Concentration, at.%	**Co^{3+} (0.17)**	**Co^{2+} (1.79)**	**Co^{3+} (0.31)**	**Co^{2+} (1.80)**

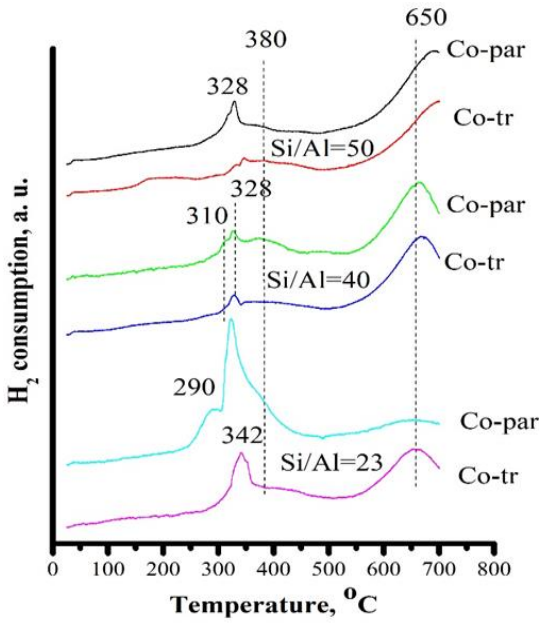


Фигура 9. РФ спектри в областта Co2p$_{1/2}$ на получените каталитични образци с носител третиран ZSM-5 с различно съотношение на Si/Al (преди и след катализ): A-Si/Al=23; B-Si/Al=40; C-Si/Al=50 преди катализ и A'-Si/Al=23; B'-Si/Al=40; C'-Si/Al=50 след катализ.

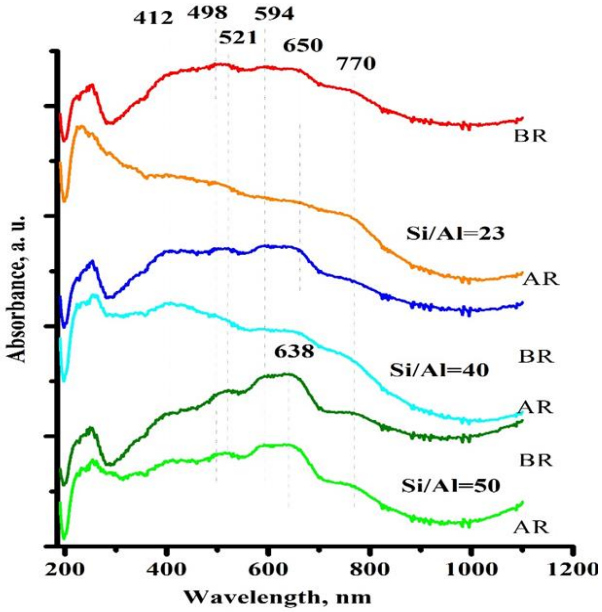
Свързващите енергии в обхвата на енергийните диапазони 795.2-796 eV и 797.1-798 eV, са отнесени съответно към Co^{3+} и Co^{2+}. Както се вижда от таблица 4, Co^{2+} е единствения вид на повърхността на каталитичните образци 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=50 tr.), 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=40 tr.) и доминиращ на повърхността на 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23 tr.) преди катализ. Друга характеристика, която може да бъде отчетена в таблица 4 е, че повърхностната концентрация на Co се променя много малко след каталитичните тестове, което може да бъде обяснено чрез стабилизирането на различните видове кобалт в зеолитната структура. За катализатори 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23 tr.) и 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=40 tr.) много малка част от Co^{2+} се окислява до Co^{3+} след каталитичните изпитвания, което води до повишаване на повърхностната му концентрация.

TPR профилите на модифицираните с кобалт изходни и третирани зеолити са показани на фигура 10. Може да се отчете, че температурите на редукция на образците, за които е използван третирания зеолит се изместват към по-високи стойности, като в същото време се повишава относителният дял на частите, които се редуцират при температури над 650 ^{o}C. Всички каталитични образци с носител третиран зеолит ZSM-5 показват увеличаване на консумацията на водород над 600 ^{o}C.

UV-Vis спектрите дават допълнителна информация относно формите на кобалта, присъстващи в каталитичните образци (фигура 11). Ивиците при 412 nm, 498 nm, 521 nm, 594 nm, 650 nm и 770 nm са видими за всички проби за които е използван третиран ZSM-5. Формирането на Co_3O_4 във всички изследвани образци е доказано от наличието на ивици при 412 nm и 770 nm. Въз основа на спектрите на образците след каталитичните тестове може да се приеме, че няма значителни изменения в типа и разположението на различните видове кобалтови частици.

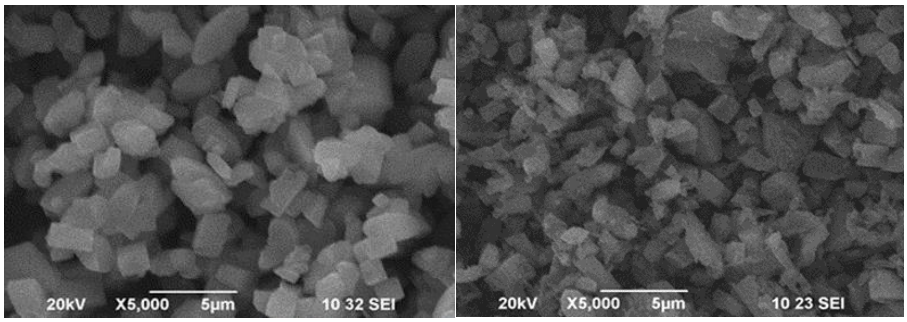


Фигура 10. TPR- спектри на каталитични образци 5% Co-ZSM-5 с изходен (Co-par) и третиран (Co-tr) зеолит с различно съотношение на Si/Al.

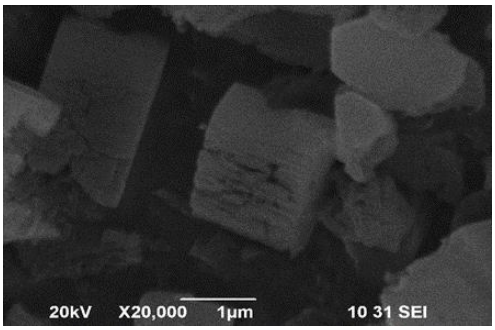


Фигура 11. UV-Vis спектри на 5% Co-ZSM-5 каталитични образци с носител третиран зеолит с различно съотношение на Si/Al преди (BR) и след каталитична реакция (AR).

SEM изображенията на изходния и третиран ZSM-5 (Si/Al=23) са показани на фигура 12. Фигура 12 а) съответства на изходен, а 12 б) и 12 в) на третиран зеолит. В изходния ZSM-5 (Si/Al=23) размерите на агрегатите са около 2-3 μm, докато вследствие на третирането размерът на кристалите намалява около два пъти вероятно в резултат на разрушаването на първичните кристали. SEM изображението с по-голямо увеличение показва частици с грапава повърхност и формиране на мезопори. На фигура 13 са представени SEM изображенията на изходния и третиран ZSM-5 (Si/Al=50). Както може да се види тази проба е съставена от голям брой частици (с размер около 0,5 μm) с грапава повърхност (фигура 13 а)). След обработката размерът на частиците намалява (фигура 13 б)). От SEM изображенията на образец ZSM-5 (Si/Al=50) се вижда, че тази проба има най-малките агрегати от изследваните. Това ни дава основание да предположим, че наличието на повече структурни дефекти, улеснява разтварянето на зеолита и образуването на мезопори. EDX анализ на различни участъци от пробата 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=50 tr.) показва хомогенното разпределение на кобалта върху носителя фигура 13 (в,г).

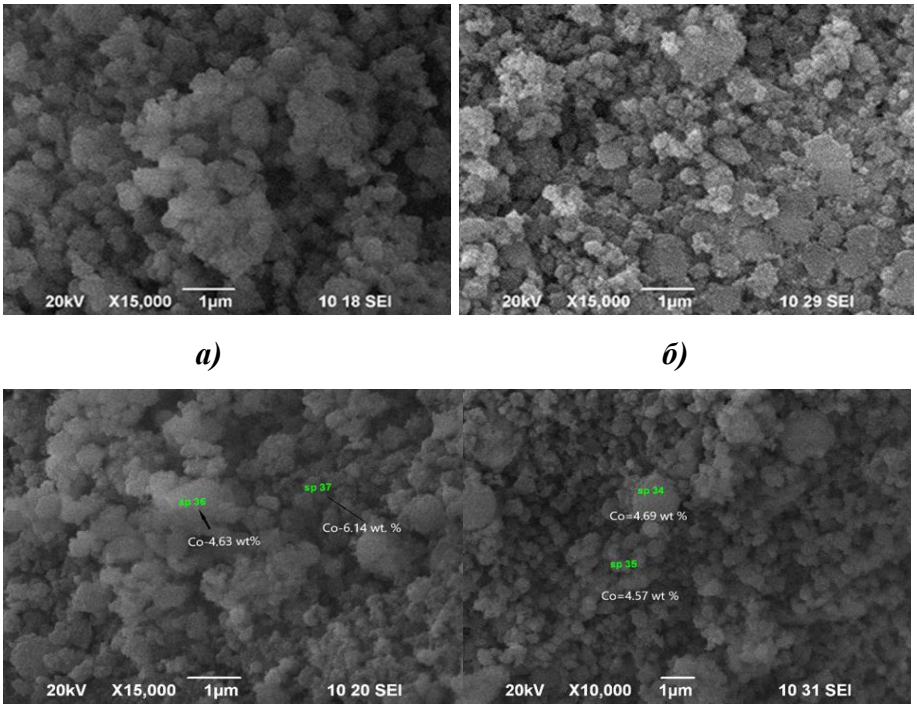


(а) ***(б)***



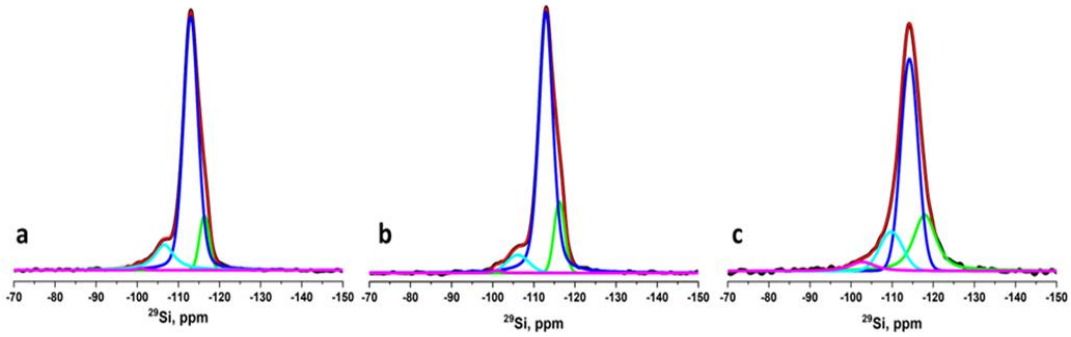
(в)

Фигура 12. SEM изображения (а) ZSM-5 (Si/Al=23) изходна и (б), (в) получена след третиране с разтвор на HF и NH_4F проба.



Фигура 13. SEM изображения на изходен (а) и третиран (б) ZSM-5 (Si/Al=50) ; (в, г) EDX анализ на различни участъци от образец 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=50 tr.).

Проби от изходен и третиран зеолит, както и каталитичен образец 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=50-tr.) са изследвани с помощта на ЯМР спектроскопия в твърда фаза за получаване на по-подробна информация относно структурните им характеристики на атомно ниво. На фигура 14 са представени ЯМР спектрите с директно възбуждане на изходния, третирания и модифицирания с кобалт третиран ZSM-5 (Si/Al=50).



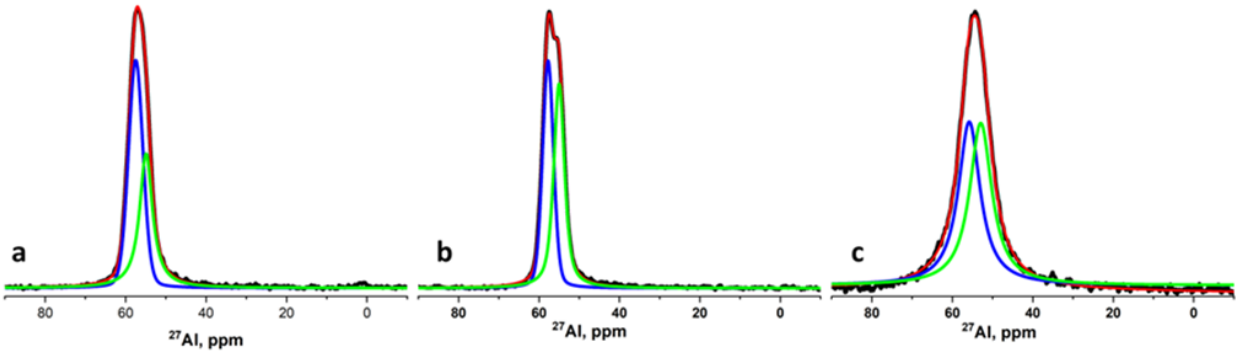
Фигура 14. Експериментални (черни) и симулирани (червени) едноимпулсни ^{29}Si ЯМР спектри на изследваните зеолити: (a) изходен ZSM-5 (Si/Al=50) , (b) ZSM-5 (Si/Al=50) след третиране, (c) 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=50 tr.). Индивидуалните сигнали, получени при деконволюция на спектрите са показани с различни цветове.

Таблица 5. ЯМР параметри получени чрез разлагане на ^{29}Si едноимпулсни ЯМР спектри.

Проба	Si(0Al)		Si(0Al)		Si(1Al)		Si(2Al)/Si(1OH)		Si/Al съотношение
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	
ZSM-5 (Si/Al=50)	-116	10	-113	76.5	-107	13	-101	0.5	31
ZSM-5 (Si/Al=50 tr.)	-116	13	-113	78	-106	8	-101	1	40
5% Co-ZSM-5 (Si/Al=50 tr.)	-118	21	-114	60	-109	17	-103	2	19

Резултатите представени в таблица 5 показват, че третирането е довело до промени в съотношението Si/Al определено чрез ЯМР. За третирания ZSM-5 се наблюдава увеличение на съотношението Si/Al, което показва възможна деалуминизация. Общите спектрални характеристики на изходния и третиран зеолит са доста сходни, което показва, че киселинната обработката не довежда до значителни структурни промени. Спектралните характеристики на ^{29}Si на модифицирания с кобалт третиран зеолит (5% Co-ZSM-5-Si/Al=50-tr.) обаче показват някои разлики. Всички резонанси в спектъра на каталитичния образец са изместени към по-високо поле и изчисленото съотношение на Si/Al е значително по-ниско. Това, което се вижда ясно е, че нанасянето на кобалт от кобалтов ацетат като прекурсор води до намаляване на съотношението Si/Al. Това намаляване показва, че въвеждането на Co е свързано със структурни и композиционни трансформации (промени в състава и структурата на зеолитната рамка).

^{27}Al ЯМР е метод за изследване координационното състояние на алуминия, локалната симетрия на структурната среда и формите на Al в зеолитната структура. В ^{27}Al ЯМР спектрите на изходния, третирания и модифициран с кобалт третиран ZSM-5 (Si/Al=50) (фигура 15) преобладават сигналите на тетраедрично координираните Al атоми в зеолитната решетка, центрирани около 57 ppm.



Фигура 15. Експериментални (черни) и симулирани (червени) едноимпулсни ^{27}Al ЯМР спектри на изследваните зеолити: а) изходен ZSM-5 (Si/Al=50), b) третиран ZSM-5 (Si/Al=50)-tr., c) модифициран с кобалт третиран ZSM-5 (Si/Al=50).

Таблица 6. ЯМР параметри, получени чрез деконволюция на ^{27}Al ЯМР спектри.

Проба	Al1			Al2			Al3		
	ppm	%	ν1/2 (Hz)	ppm	%	ν1/2 (Hz)	ppm	%	ν 1/2 (Hz)
ZSM-5 (Si/Al=50)-par.	58	61	625	55	25	516	53	14	1141
ZSM-5 (Si/Al=50) tr.	58	49	500	55	51	500	-	-	-
Co-ZSM-5 (Si/Al=50)tr.	-	-	-	56	42	1047	53	58	1141

Липсата на сигнал при около 0 ppm, който е характерен за алуминий, включен в извънрешетъчни структури под формата на оксиди и/или хидроксилни форми показва, че те не присъстват в изследваните материали. Резултатите от разлагането на спектрите чрез софтуер DMFit са представени в таблица 6. Данните за изходния ZSM-5 показват наличието на два типа тетраедрично координирани Al атоми със слабо различаваща се симетрия, представена от относително тесните сигнали при 58 и 55 ppm. В ^{27}Al спектъра на третирания зеолит ZSM-5 (Si/Al=50-tr.) двата основни сигнала имат по-тясна ширина на линията, докато широкият сигнал не се наблюдава. Въз основа на тези резултати може да се направи предположение, че местата на Al в зеолит ZSM-5 (Si/Al=50-tr.) имат по-висока симетрия и следователно третирането води до по-висока степен на подреждане и по-добро структуриране зеолитния скелет. Спектърът ^{27}Al на модифицирания с кобалт третиран зеолит показва широка ивица, която по всяка вероятност може да бъде разложена на два широки сигнала, центрирани при 55 ppm и 53 ppm. Значителното разширяване на резонансните линии може да бъде обяснено с деформацията на структурата в резултат на

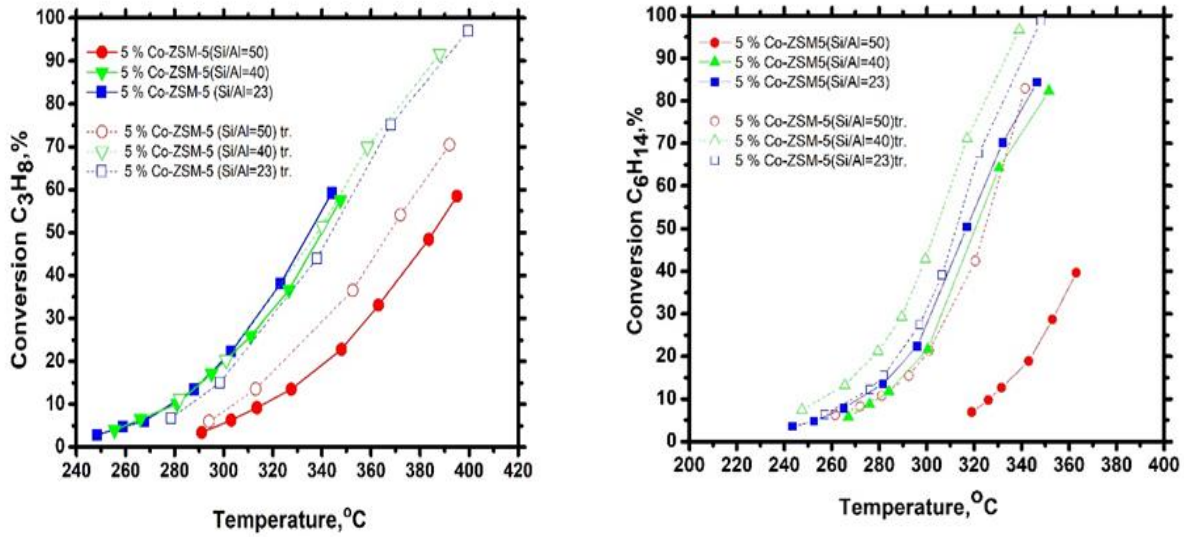
включването на Co атоми в зеолитната рамка. Наличието на повърхностни Co^{2+} йони, които са парамагнитни допринася за ефекта на разширяване на спектралната линия.

От проведеното охарактеризиране посредством различни физикохимични методи могат до се направят следните изводи:

- Обработката на зеолит ZSM-5 с различно съотношение на Si/Al в структурата с воден разтвор на флуороводородна киселина и амониев флуорид води до получаване на материал с вторична мезопорьозност.
- Нанасянето на кобалт от воден разтвор на $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ върху така получените материали води до образуването на различни видове кобалтов оксид: насипни фази от Co_3O_4 силно взаимодействащи с носителя, Co^{2+} йони в йонообменните места и фази от кобалтов силикат.
- Катализаторите получени посредством използването на третирани с HF и NH_4F зеолити ZSM-5, показват по-висока каталитична активност в реакции на пълно окисление на пропан и *n*-хексан в сравнение с образците, за които е използван изходния зеолит.

Каталитичната активност на всички образци от серията е изследвана в реакции на пълно окисление на пропан и *n*-хексан. Резултатите от каталитичните тестове са представени на фигура 16 и са сравнени със серията образци за които е използван изходен ZSM-5 като катализаторен носител. Както се вижда от графиките каталитичната активност се повишава при образците, за които като носител е използван полученият след третиране зеолит (особено при образец 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=50-tr.)). При окислението на пропан не се наблюдава промяна в активността на катализатор 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=40-tr.). Най-отчетливо е повишаването на активността в реакцията на пълно окисление на *n*-хексан. В този случай е установено повишаване и при трите образеца, като най-слабо е за проба 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23-tr.). Най-съществено подобрение в каталитичното поведение се вижда за образец 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=50-tr.). При разглеждане на резултатите от TPR изследването (фигура 10) може да се види, че фазите от кобалтов оксид в третираните проби се редуцират при малко по-високи температури. Поради това не би могло да се предположи, че редукционното поведение определя по-високата каталитична активност. Очевидно в разглеждания случай подобреният достъп до активните центрове в третираните зеолити е от съществено значение. По-забележимият ефект от обработката на зеолита върху каталитичната активност в реакция на пълно окисление на *n*-хексан най-вероятно е свързан с факта,

че неговата молекула е по-голяма от тази на пропана и наличието на вторична мезопорьозност има по-висок ефект върху каталитичното окисление в изследваната реакция.



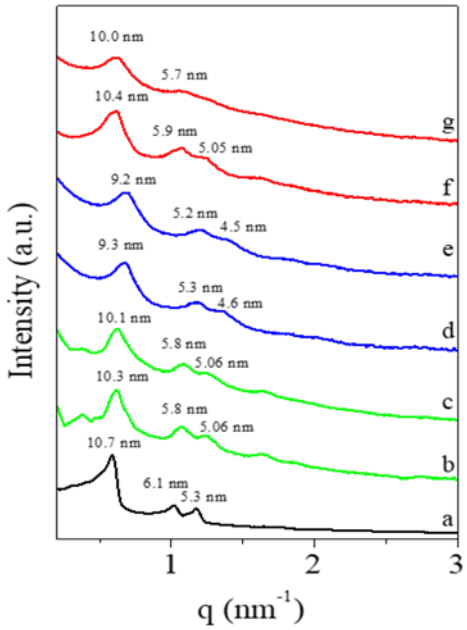
а) *б)*

Фигура 16. Температурна зависимост на: (а) окисление на пропан и (б) окисление на n-хексан върху 5% Co-ZSM-5 катализатори с носител изходен и третиран зеолит с различно съотношение на Si/Al.

3. Катализатори с носител мезопорест силициев диоксид SBA-15 (ефект на прекурсора).

В третата серия от получените каталитични образци е изследвана активността на кобалтови катализатори с носител SBA-15 в реакции на пълно окисление на бутан, *n*-хексан и CO. Основната цел е проследяването на ефекта от използваният прекурсор върху структурните и морфологични характеристики на Co-SBA-15 катализатори. Предполага се, че използването на мезопорест носител SBA-15 е предпоставка за формирането на фино диспергирани оксидни частици поради високата му специфична повърхност.

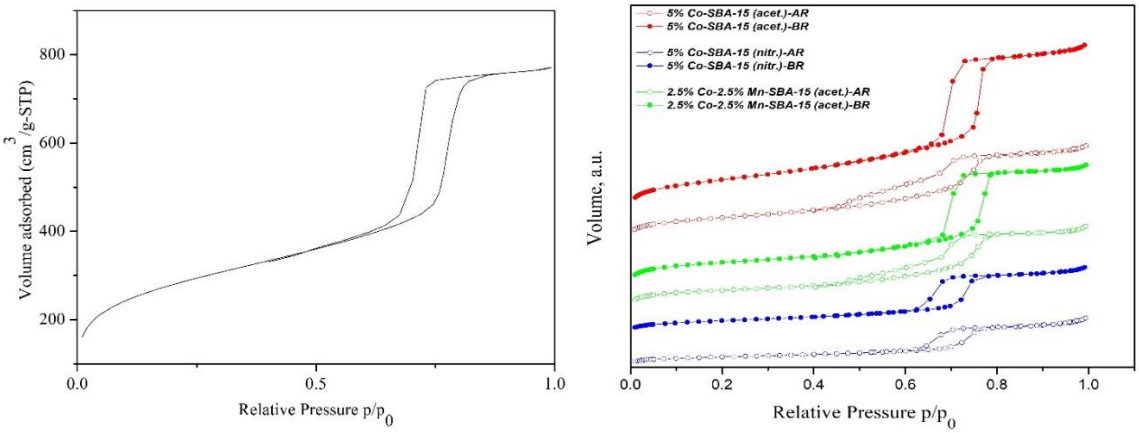
Прави впечатление, че без значение от типа на катализатора се получават типични SAXS криви на разсейване за SBA-15, който показва четири линии на отражение, съответстващи на (100), (110), (200) и (210) равнини на 2D хексагоналната структура на SBA-15



Фигура 17. Малкоъглово разсейване (SAXS) на: a) чистия носител SBA-15 и на катализатори с носител SBA-15 преди и след каталитично окисление на n-хексан- b) 2.5% Co-2.5% Mn-SBA-15 (acetate)-BR; c) 2.5% Co-2.5% Mn-SBA-15 (acetate)-AR; d) 5% Co-SBA-15 (nitrate)-BR; e) 5% Co-SBA-15 (nitrate)-AR; f) 5% Co-SBA-15 (acetate)-BR; g) 5% Co-SBA-15 (acetate)-AR.

Хексагоналната подредба на мезопорите се запазва след нанасянето на активната фаза. След каталитичен тест с изключение на изместването към по-висок ъгъл на линиите на отражение поради свиването на структурата на SBA-15 при термичната обработка не се наблюдава изменение на SAXS кривите на разсейване. Поради това се предполага, че хексагоналното подреждане на мезопорите не се нарушава вследствие на проведените каталитични тестове. Азот адсорбционно-десорбционните изотерми на чистият SBA-15 са от IV тип по класификацията на IUPAC с добре изразен хистерезис от H_1 тип. Известно е, че структурата на SBA-15 включва както мезо, така и микропори. След нанасяне на кобалта (фигура 18), преди каталитична реакция се установява изотерма тип IV, която съгласно класификацията на IUPAC е типична за мезопорести материали. Хистерезисните криви на модифицираният с кобалт в десорбционния клон при високо p/p_0 са от тип H_1, който съответства на цилиндричните мезопори на носителя SBA-15, докато тези от тип H_3 показват частично запушване на порите. Едно от обясненията за хибридния тип на хистерезиса би могло да бъде частично запълване на мезопорите с кобалтови частици. След каталитичните тестове не се вижда никаква значителна промяна по време на етапа на адсорбция (фигура 18).

Въпреки това може да се наблюдава явление на запушване на порите върху десорбционния клон на катализатора, за който при синтеза е използван кобалтов ацетат като прекурсор.



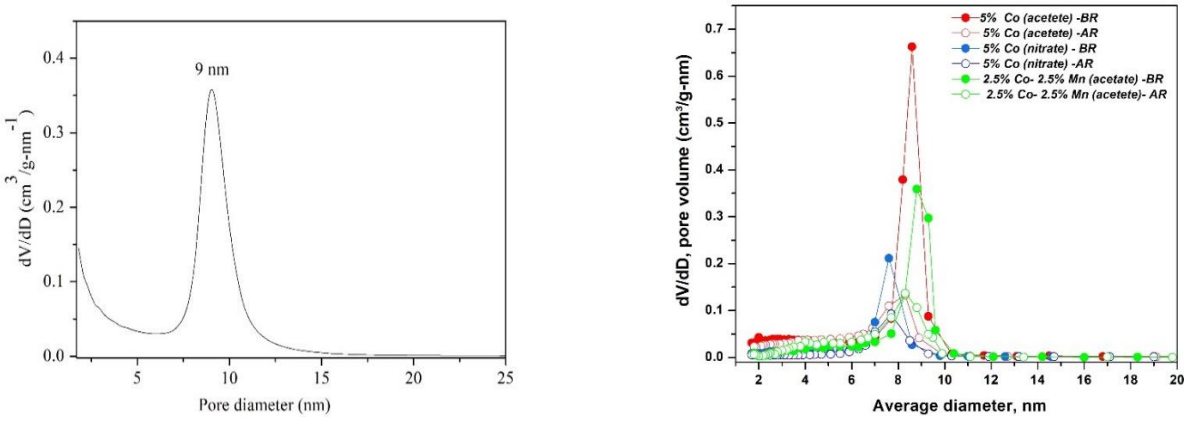
Фигура 18. Изотерми на адсорбция-десорбция на азот на а) чистия носител SBA-15 и б) получените каталитични образци преди (BR) и след (AR) каталитична реакция (окисление на n-хексан).

Чистия носител SBA-15 има специфична повърхност от 982 m^2/g, обем на мезопорите от 0.99 cm^3/g и диаметър на порите от 9.0 nm. Както може да бъде видяно в таблица 7, след нанасянето на кобалта (и мангана в двукомпонентния образец) специфичната повърхност, обема и диаметъра на мезопорите намаляват след калциниране при 450 ^oC за разлагане на прекурсорите. От това може да бъде предположено, че частиците на оксидните фази са разположени в мезопорите. В сравнение с чистия SBA-15, част от намаляването на специфичната повърхност и обема на мезопорите може да се дължи на загуба на частична микропорьозност.

Таблица 7. Специфична повърхност, обем и диаметър на мезопорите преди и след каталитични тестове (окисление на n-хексан).

Проба:	Специфична повърхност (m^2/g)	Обем на порите (cm^3/g)*	Диаметър на порите (nm)
5% Co-SBA-15 (acetate)-BR	497	0.83	8.6
5% Co-SBA-15 (acetate)-AR	310	0.44	8.3
5% Co-SBA-15 (nitrate)-BR	184	0.32	7.6
5% Co-SBA-15 (nitrate)-AR	120	0.21	7.7
2,5% Co-2,5% Mn-SBA-15 (ac.)-BR	357	0.59	8.8
2,5% Co-2,5% Mn-SBA-15 (ac.)-AR	274	0.39	8.3

Намаляването на специфичната повърхност и обема на порите е по-ясно изразен, когато се използва нитрат като прекурсор, вместо ацетат. След каталитичните тестове се наблюдава допълнително намаляване на стойностите на специфичната повърхност, обема и диаметъра на мезопорите.



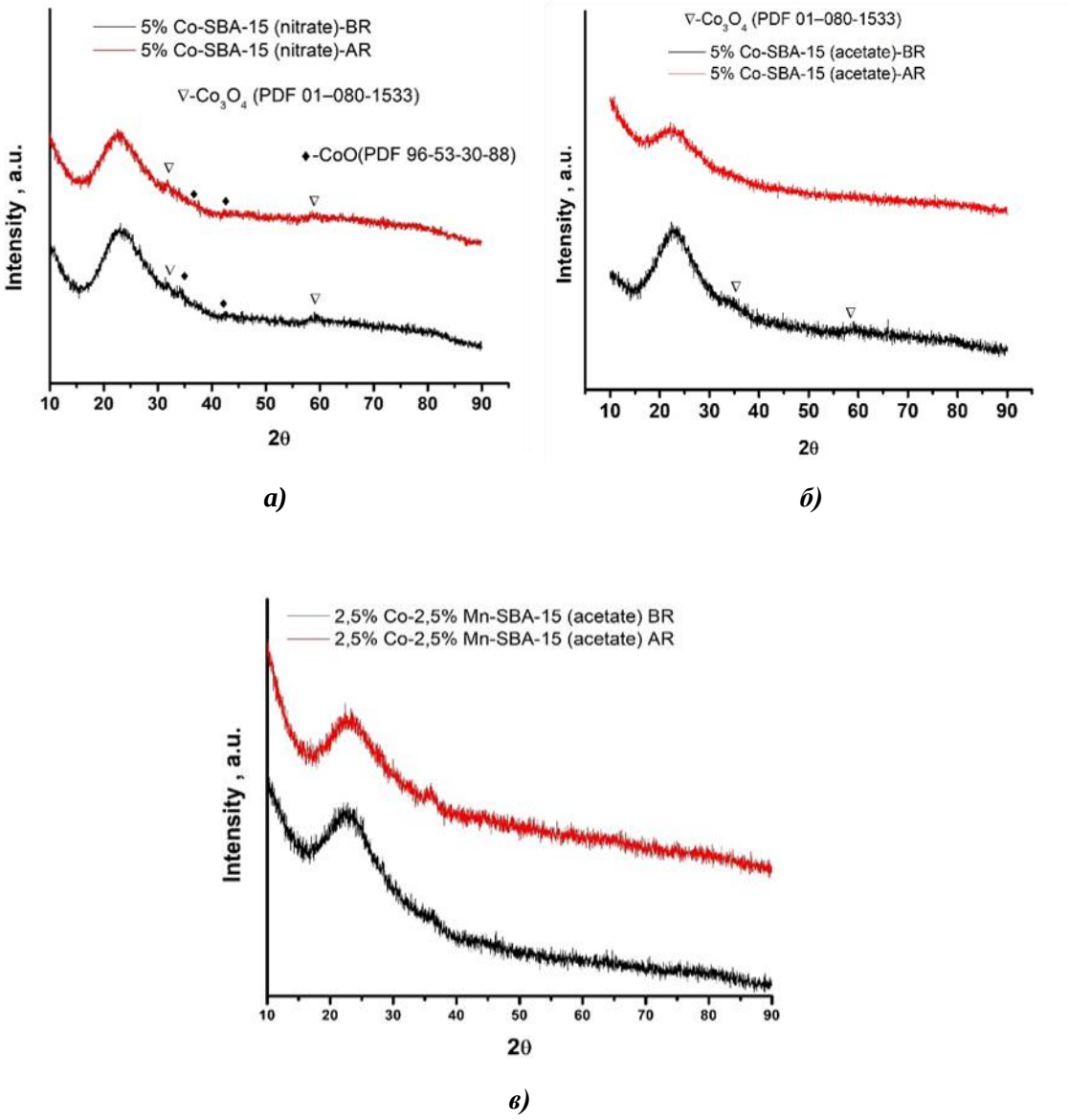
а) *б)*

Фигура 19. Разпределение на порите по размер на а) чист носител SBA-15 и б) получените каталитични образци преди (BR) и след (AR) каталитична реакция (окисление на n-хексан).

От данните на SAXS и адсорбционен-десорбционен анализ на азот може да се направи заключението, че вида на кобалтовия прекурсор, който се използва при синтеза не оказва влияние върху подреждането на мезопорите, но влияе върху текстурните свойства. Ако се направи сравнение между монокомпонентният кобалтов образец, получен от ацетат с бикомпонентният Co-Mn образец, също получен от ацетати може да се установи, че частичната замяна на кобалт с манган води до по-значително намаляване на специфичната повърхност и обема на мезопорите.

На фигура 20 са показани рентгеновите дифрактограми на получените образци преди и след каталитичните тестове. Всички проби показват аморфно хало, характерно за силициев диоксид. Широки и слабо интензивни линии за Co_3O_4 и CoO се наблюдават в рентгеновата дифрактограма на образеца получен чрез импрегниране с кобалтов нитрат. Наличието на слабо интензивни дифракционни линии за Co_3O_4 се наблюдава при свежия образец 5% Co-SBA-15 (acetate). От тях би могло да се предположи образуването на фино диспергирани оксидни частици на повърхността на тази проба. Не се наблюдават изменения в рентгеновата дифрактограма след каталитичен тест. Широк и слабо интензивен пик при $2\theta=38,6^{o}$ се наблюдава в двукомпонентната проба Co-Mn преди каталитичен тест, което най-вероятно

показва начален етап на кристализация на MnO_2. След каталитичен тест се наблюдават широки и слабо интензивни пикове в областта на смесени Co-Mn оксиди.

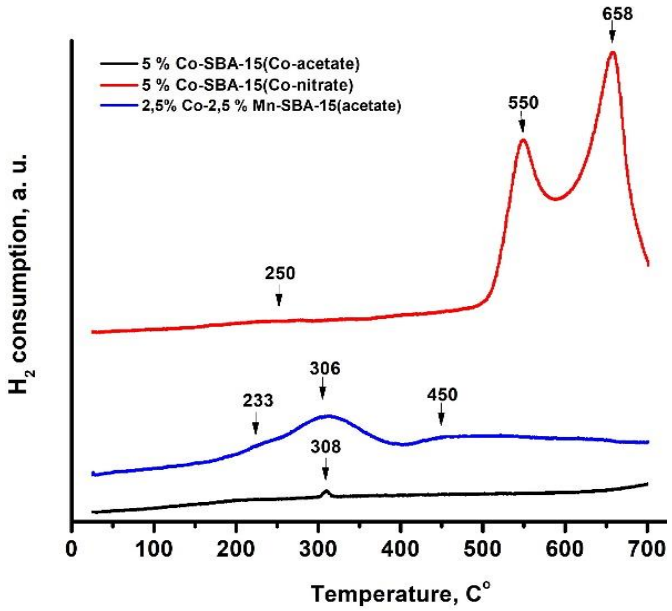


а) ***б)*** ***в)***

Фигура 20. Рентгенови дифрактограми на получените образци (преди (BR) и след (AR) каталитично окисление на n-хексан): а) 5% Co-SBA-15 (nitrate), б) 5% Co-SBA-15 (acetate) и в) 2,5% Co-2,5% Mn-SBA-15 (acetate).

TPR профилите на всички изследвани каталитични образци са показани на фигура 21. За пробата, получена от нитрат се наблюдават два интензивни пика на редукция в интервала 550-700 ^oC. Предполага се, че консумацията на водород над 600 ^oC в TPR профилите на модифицирани с кобалт мезопорести материали с редукция на силикатите, които се гене-

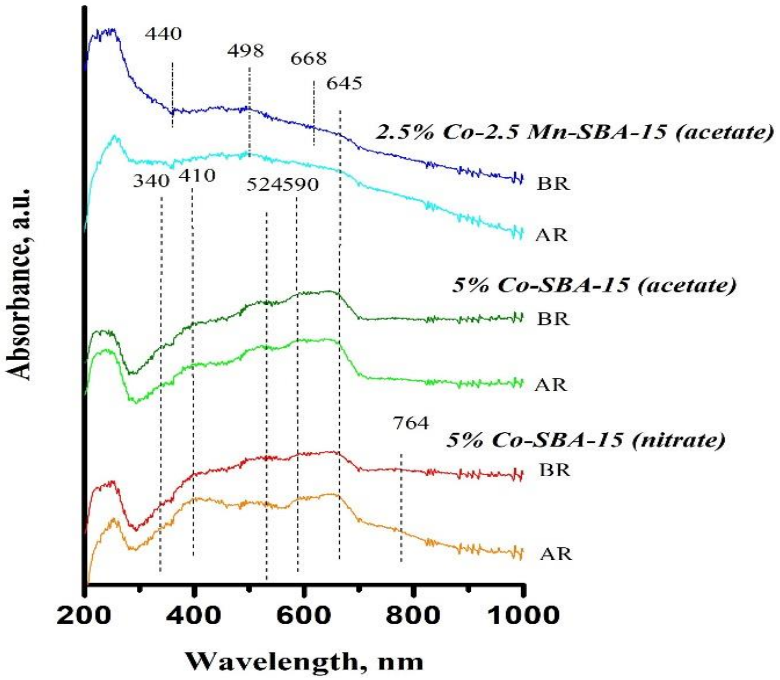
рират от взаимодействието на високо диспергирани CoO фази с носителя. Въпреки, че в рентгеновата дифрактограма на този образец се наблюдават слабо интензивни линии за Co_3O_4, няма ясно изразена консумация на водород в областта на редукция на Co_3O_4. Може да бъде забелязана една широка вълна с нисък интензитет при около 250 °C, което вероятно е резултат от образуване на Co_3O_4 в много малки количества. В TPR профила на пробата, получена от кобалтов ацетат се наблюдава много слабо интензивен пик при 308 °C и опашка над 700 °C, като най-вероятно първият е в резултат на редукцията на фино диспергирани взаимодействащи слабо с носителя Co_3O_4 оксдини частици. Консумацията на водород над 700 °C се дължи на редукция на силикатни фази. Процесът на редукция при Co-Mn образеца започва при температура по-ниска от температурата на еднокомпонентните. В смесено-оксидни системи не се наблюдават фази, редуциращи се при високи температури.



Фигура 21. TPR-спектри на получените Co-SBA-15 и Co-Mn-SBA-15 образци.

UV-Vis спектроскопията дава допълнителна информация относно кобалтовите частици в катализаторите Co-SBA-15 и Co-Mn-SBA-15. Ивиците при 524 nm, 590 nm и 645 nm са видими в UV-Vis спектрите на всички проби преди и след каталитични тестове. Наличието на триплет е доказателство за $^4A_2$ (F) → $^4T_1$ (P) преход, характерен за изолирани Co^{2+} йони в тетраедрична координация. Триплетните пикове със същата позиция са характерни за

електронните d-d преходи за Co^{2+} йони с чиста тетраедрична координация в кобалтовите силикати . Тези Co^{2+} йони най-вероятно са част от аморфна силикатна фаза. Като допълнително доказателство за това е наличието на ивица при около 340 nm, която е забележима във всички еднокомпонентни кобалтови проби. Широките абсорбционни ивици при около 410 nm и 760 nm са видими в UV-Vis спектрите на пробата, синтезирана от нитрат и се приписват на октаедрично координиран Co^{3+}. Тъй като двукомпонентния катализатор, съдържа двата преходни метала кобалт и манган, идентификацията на ивиците е трудна. Ивицата на поглъщане около 410 nm в UV-Vis спектрите на еднокомпонентните кобалтови и при 440 nm в двукомпонентния Co-Mn може да бъде приписана на октаедрично координиран Co^{3+} в шпинела Co_3O_4.



Фигура 22. UV-Vis спектри на Co-SBA-15 и Co-Mn-SBA-15 образци (преди и след каталитично окисление на на n-хексан).

Повърхностните концентрации и степените на окисление на кобалта и мангана са определени чрез РФС. Рентгеновите фотоелектронни спектри в областта $Co2p_{1/2}$ преди и след каталитична реакция на еднокомпонентните образци на основата на кобалт са представени на фигура 23. В таблица 8 са дадени повърхностните атомни концентрации на кобалта преди и след каталитичните тестове (окисление на *n*-хексан). Фотоелектронен пик с енергия

на свързване в интервала 797.1-798.0 eV (Co^{2+}) присъства във всички проби, съдържащи кобалт, от което се потвърждава наличието на Co^{2+} на повърхността. От данните в таблица 8 става ясно, че Co^{2+} е единствения вид кобалтови йони, присъстващ на повърхността на пробата, синтезирана от ацетат и преобладаващ на повърхността на пробата, за която е използван нитрат при импрегнирането. От показаните данни в таблицата също може да се направи извод, че повърхностната концентрация на кобалта се променя много малко след каталитичните тестове, като това може би е свързано със стабилизирането на кобалтовите йони в структурата на SBA-15.

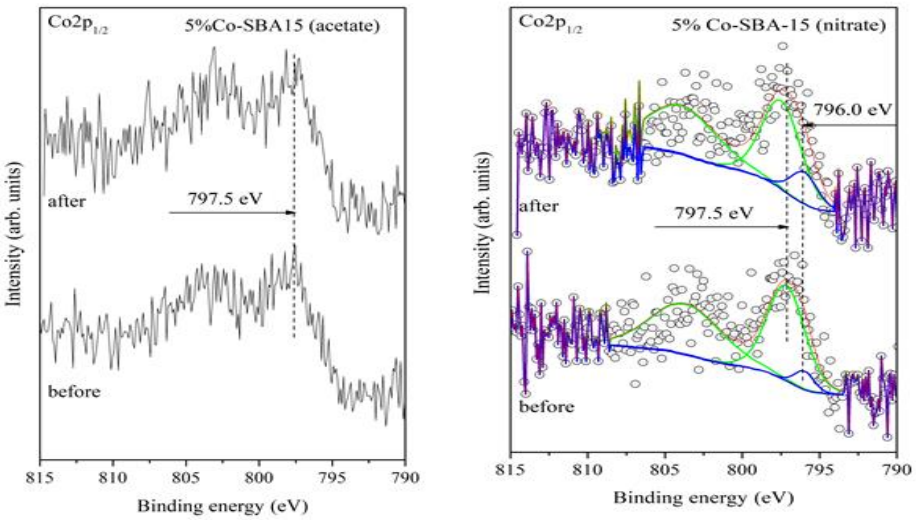
Таблица 8. Повърхностни атомни концентрации на Co в Co-SBA-15 и Co-Mn-SBA-15.

	$Co2p_{1/2}$ преди реакция		**$Co2p_{1/2}$ след реакция**	
5% Co-SBA-15 (acetate)				
Concentration, at.%	1.29		1.04	
BE, eV		797.5		797.4
Concentration, at.%		Co^{2+}(1.29)		Co^{2+}(1.04)
5% Co-SBA-15 (nitrate)				
Concentration, at.%	0.56		0.51	
BE, eV	796.0	797.2	796.0	797.5
Concentration, at.%	Co^{3+}(0.04)	Co^{2+}(0.52)	Co^{3+}(0.07)	Co^{2+}(0.44)
2,5% Co-2,5% Mn-SBA-15 (acetate)				
Concentration, at.%	0.63		0.58	
BE, eV		797.5	794.7	797.5
Concentration, at.%		Co^{2+}(0.63)	Co^{3+}(0.06)	Co^{2+}(0.52)

Таблица 9. Повърхностни атомни концентрации на Mn в Co-Mn-SBA-15.

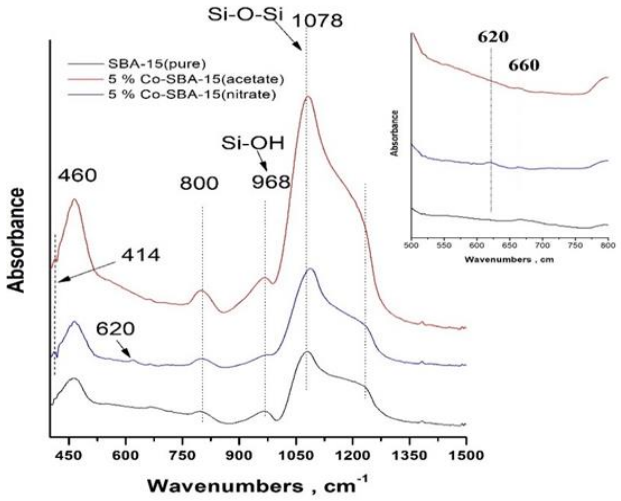
	Mn2p (преди реакция)		**Mn2p (след реакция)**	
2,5% Co-2,5% Mn-SBA-15				
Concentration, at.%	0.52		0.47	
BE, eV		642.2	640.3	642.2
Concentration, at.%		Mn^{4+}(0.52)	Mn^{3+}(0.15)	Mn^{4+}(0.32)

Пиковете на Mn2p се измерват в енергийния диапазон 636.0-658.0 eV, състоящ се от $Mn2p_{3/2}$ и $Mn2p_{1/2}$ основни нива. В таблица 9 е показано разпределението на манганови йони на повърхността преди и след каталитичните тестове. Преди катализ манган присъства като Mn^{4+} докато след каталитичните експерименти се наблюдават и двете степени на окисление- Mn^{4+} и Mn^{3+}.



Фигура 23. Рентгенови фотоелектронни спектри в областта $Co2p_{1/2}$ на еднокомпонентни образци Co-SBA-15 (преди и след каталитично окисление на n-хексан).

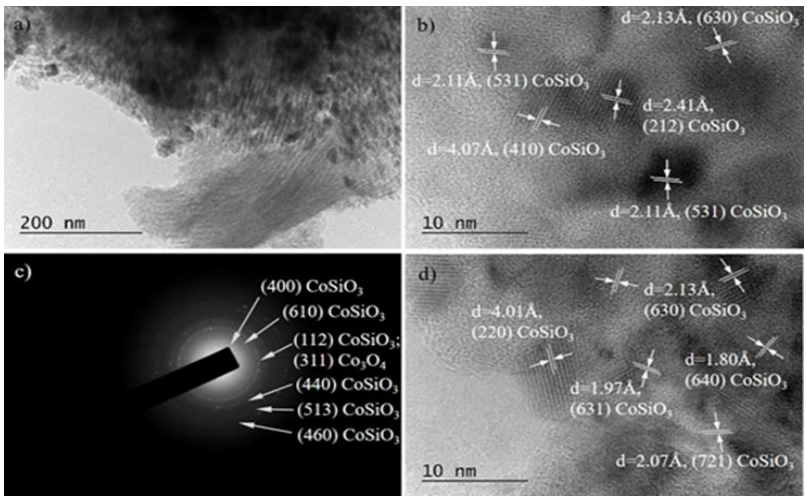
Инфрачервените спектри на чистия носител SBA-15 и катализаторите Co-SBA-15 са пока-зани на фигура 24. За Co_3O_4 са характерни две основни ивици: една в диапазона 550-600 cm^{-1} (ν1), а друга в диапазона 650-700 cm^{-1} (ν2). Първата е свързана с трептене на връзка Co^{3+}-O в октаедрично обкръжение, а втората с трептене на връзка Co^{2+}-O в тетраедрично обкръжение.



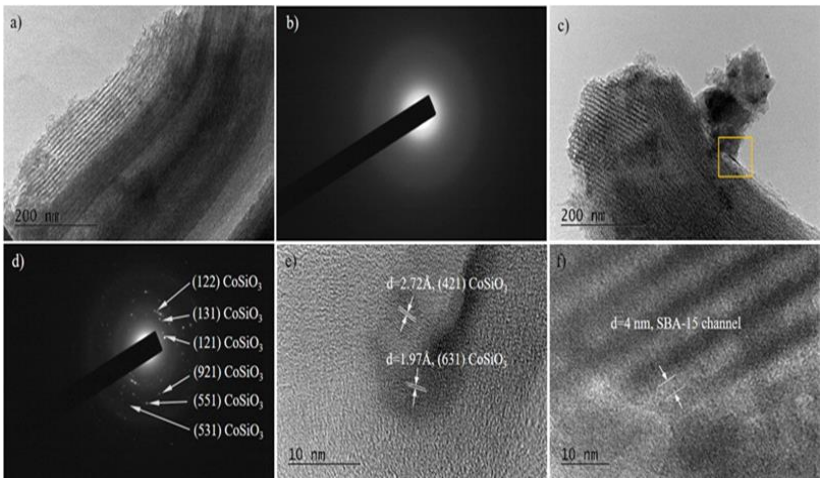
Фигура 24. Инфрачервени спектри на чистия носител SBA-15 и еднокомпонентните Co-SBA-15.

Липсата на ивица за трептене Co^{3+}-O при пробата синтезирана от ацетат може да бъде друго потвърждение, че кобалта образува повърхностен силикат и/или CoO. Ивицата при около 414 cm^{-1}, появяваща се в ИЧ-спектъра на еднокомпонентните кобалтови проби също може да се счита като доказателство за образуване на CoO.

Двете еднокомпонентни проби 5% Co-SBA-15 (acetate) и 5% Co-SBA-15 (nitrate) са анализирани чрез ТЕМ (трансмисионна електронна микроскопия) (фигура 25 и 26).



Фигура 25. BF TEM изображение на проба 5% Co-SBA-15 (acetate) (a), HRTEM изображения (c и (d със съответните SAED модели с фазова идентификация (c), съгласно Crystallography Open Database (COD) #96-810-3719 за $CoSiO_3$ и #96-900-5901 за Co_3O_4.



Фигура 26. BF TEM изображение на проба 5% Co-SBA-15 (nitrate) (a), съответните SAED модели (d) и HRTEM изображения (e и f) с фазова идентификация съгласно Crystallography Open Database (COD) #96 -810-3719 за $CoSiO_3$.

Типичната морфология на носителя SBA-15 с каналната структура е визуализирана на фигура 25 a), 26 a) и 26 c).

Вътрешният диаметър на порите е определен чрез TEM в режим с висока разделителна способност (High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)) и е представен на фигура 26 f). Морфологията на тъмната продълговата формация, отбелязана с оранжев квадрат фигура 26 c), която е успоредна на цилиндричните мезопори, допълва идеята за частичното им запълване. Хексагоналната подредба на цилиндричните мезопори, регистрирана от SAXS се потвърждава и от TEM.

Анализът на изследваните свежи образци, извършен чрез TEM с висока разделителна способност идентифицира междуплоскостните разстояния, съответстващи на различни кристални равнини на $CoSiO_3$ в пробите синтезирани от двата прекурсора. Междуплоскостното разстояние, отговарящо на (112) $CoSiO_3$ може да се припише също и на (311) кристалните равнини на Co_3O_4 (фигура 25 c)) за проба 5% Co-SBA-15 (acetate). Резултатите от TEM анализа са в съответствие с горепосочените предположения за образуване на силикатна фаза, както в пробата, получена от нитрат, така и в тази от ацетат.

Въз основа на получените резултати могат да се направят следните заключения:

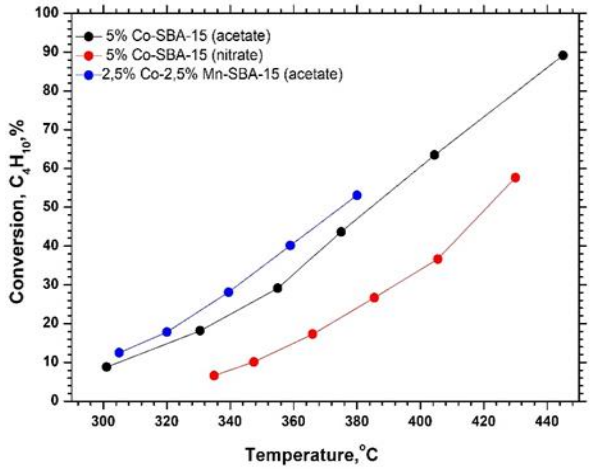
- Потвърдена е хексагоналната подредба на мезопорите, както и факта, че структурата се запазва след нанасянето на активната фаза и не се променя драстично вследствие на реакци-

онния процес (окисление на *n*-хексан). Когато като прекурсор се използва нитрат вместо ацетат намаляването на обема на порите и специфичната повърхност е по-забележимо.

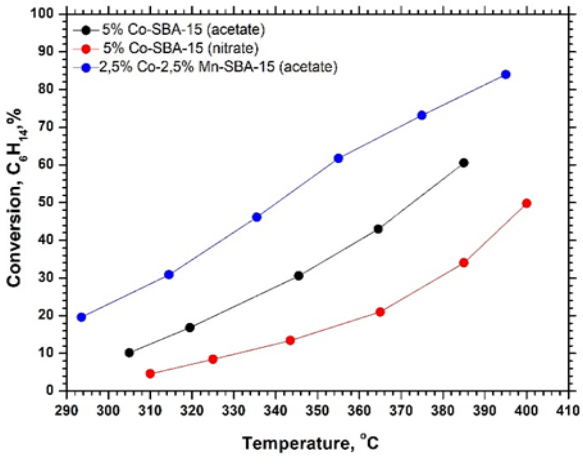
- Фино диспергирани частици от Co_3O_4 и $CoSiO_3$ се образуват на повърхността на еднокомпонентните проби получени от двата различни прекурсора (ацетат и нитрат). На повър-хността на пробата получена от ацетат се образуват частици от фино диспергиран CoO и силикатоподобни фази. Co^{2+} и Co^{3+} присъстват на повърхността на проба 5% Co-SBA-15 (nitrate), като концентрацията на Co^{3+} е много ниска. Co^{2+} е единствената форма на кобалта, присъстваща на повърхността на образците получени чрез използване на ацетат като прекурсор.

- Използването на съвместен разтвор от ацетати при синтеза на двукомпонентен Co-Mn образец (2.5% Co-2.5% Mn-SBA-15 (acetate)) води до образуването на фино диспергирани оксидни фази (кобалт, манган и смес Co-Mn), редуциращи се при по-ниски температури в сравнение с фазите в еднокомпонентните образци.

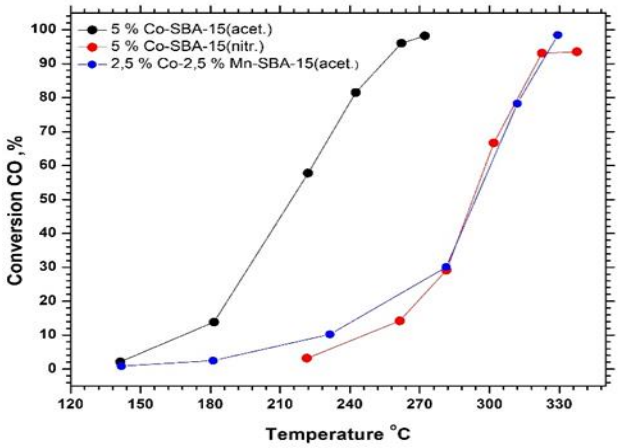
На фигура 27 е показана температурната зависимост на пълното окисление на а) бутан, б) *n*-хексан и в) CO в присъствието на еднокомпонентни Co-SBA-15 и двукомпонентен Co-Mn-SBA-15 катализатори. С най-висока каталитична активност и в двете реакции на окисление на ЛОС се отличава двукомпонентния образец Co-Mn-SBA-15, а низходящия ред в активността е следният: 2.5% Co-2.5% Mn-SBA-15 (acetate) > 5% Co-SBA-15 (acetate) > 5% Co-SBA-15 (nitrate).



а)



б)



в)

Фигура 27. Температурна зависимост на окисление на а) бутан, б) n-хексан и в) CO в присъствието на Co-SBA-15 и Co-Mn-SBA-15 катализатори.

Както се вижда от каталитичните експерименти, образецът получен от ацетат показва най-висока активност в реакцията на окисление на CO. Въз основа на данните от изследванията с различни инструментални методи е предположено, че по-високата каталитична активност може да се обясни с по-високата специфична повърхност на образеца 5% Co-SBA-15 (acetate), което спомага за подобряване на достъпа на реагентите до каталитично активните центрове. Друг фактор е образуването, макар и в малко количество на лесно редуцируема фаза от Co_3O_4.

4. Изводи:

1. При използването на кобалтов ацетат като прекурсор и зеолит ZSM-5 като носител на повърхността на Co-ZSM-5 катализаторите се формират различни по вид кобалтовооксидни частици:

а) фази от обемен Co_3O_4 с различна дисперсност;

б) Co^{2+} в различни йонообменни места (α и γ);

в) оксокатиони, съдържащи Co^{2+} ($[Co\text{-}O\text{-}Co]^{2+}$) и/или CoOx, стабилизирани в зеолита, както и силикатни фази.

Присъствието на фаза от Co_3O_4, която се редуцира при най-ниска температура, в сравнение с редукцията на същата фаза при останалите образци, е отговорно за най-висока каталитична активност на образеца 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23) във всички изследвани реакции.

2. Установено е, че обработката на зеолит ZSM-5 (различно съотношение на Si/Al) с буферен разтвор на HF и NH_4F, води до получаването на материал с вторична мезопорьозност. Нанасянето на кобалт от воден разтвор на кобалтов ацетат върху повърхността на третираните проби генерира образуването на различни видове кобалтов оксид: обемна фаза Co_3O_4, силно взаимодействащи частици от Co_3O_4 с носителя, Co^{2+} в йонообменни позиции (γ и β места) и силикатоподобни фази. Предложен е механизъм на образуване на фаза от кобалтов силикат, който включва заместване на силанолни групи и мостово свързани водородни атоми с Co и включването на Co атоми в структурата на силиката в тетраедрични позиции.

3. Катализаторите, получени на основата йерархичени ZSM-5 зеолити, демонстрираха по-висока активност в реакциите на пълно окисление на пропан и *n*-хексан в сравнение с катализаторните проби на основата необработен ZSM-5 зеолит. Формирането на оксидни частици с фината дисперсност и наличието на вторична мезопорьозност имат решаваща роля за повишаване на каталитичната активност.

4. Установено е, че при синтеза на Co-SBA-15 катализатори от различни прекурсори, мезопорестата структура на носителя SBA-15 не се променя. В зависимост от използваната изходна сол, върху повърхността на мезопорестият носител се образуват различни видове оксидни фази. Фази от фино дисперсен Co_3O_4 и $CoSiO_3$ се образуват на повърхността на катализаторите, получени от двата прекурсора. Освен тези две фази на повърхността на еднокомпонентният образец, получен чрез нанасяне на кобалтов нитрат се образува фино диспергиран CoO. Заместването на част от кобалта с манган, води до формирането на смесено оксидни Co-Mn фази, които се редуцират при ниска температура и съответно водят до по-висока активност в изследваните реакции.

5. В случай на катализатор с носител SBA-15, основната повърхностна фаза е кобалтов силикат. Възможно обяснение е наличието на повече силанолни групи на повърхността на SBA-15 в сравнение със зеолит ZSM-5.

6. Установено е, че при реакцията на окисление на CO, съществен принос има освен фазата от Co_3O_4 и наличието на CoO и/или присъствието на Co^{2+} в октаедрична координация.

Приноси

- Разработени са катализаторите на основата на кобалт, нанесен върху йерархичен зеолит ZSM-5 (с различно съотношение на Si/Al), които проявяват по-висока активност в реакциите на пълно окисление на пропан и *n*-хексан, в сравнение с тези на основата на необработен зеолит. Фината дисперсност на частиците от метален оксид на повърхността на йерархичният зеолит и наличието на вторична мезопорьозност подобряват ефективността на активната фаза чрез осигуряване на достъп до по-голям брой активни центрове.
- Предложен е механизъм на образуване на фаза от кобалтов силикат върху йерархичен зеолит ZSM-5, който включва заместване на силанолни групи и мостово свързани водородни атоми с Co и включването на Co атоми в структурата на силиката в тетраедрични позиции.

Публикации по темата на дисертацията:

1. R.Velinova, ***B. Grahovski***, H. Kolev, G. Ivanov, S. Todorova and A. Naydenov ***Reaction kinetics and mechanism of the catalytic oxidation of propane over Co–ZSM-5 zeolites***, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, Volume 135, Issue 1, Pages 83 – 103, 2022.

2. R.Velinova, ***B. Grahovski***, H. Kolev, G. Ivanov, Silviya Todorova, Anton Naydenov ***Reaction kinetics and mechanism of n-hexane catalytic combustion over Co-ZSM-5 zeolites.*** Materials Today, Proceedings, 2022, 61, pp. 1255–1259.

3. ***B. Grahovski***, R. Velinova, P. Shestakova, A. Naydenov, H. Kolev, I. Yordanova, G. Ivanov, K. Tenchev, S. Todorova ***Catalytic Oxidation of VOC over Cobalt-Loaded Hierarchical MFI Zeolite***, Catalysts Volume 13, Issue 5, 834, 2023.