

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОРГАНИЧНА ХИМИЯ С ЦЕНТЪР ПО ФИТОХИМИЯ

инж. Иванка Георгиева Стойчева

Синтез на въглеродни материали на базата на органични
съединения

АВТОРЕФЕРАТ

на

Дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен „доктор“

Научен ръководител:
проф. Теменужка Будинова

Научен консултант:
доц. д-р Бойко Цинцарски

София, 2016г.

Дисертационният труд съдържа 159 страници. Включва 7 таблици и 29 фигури. Литературата обхваща 151 литературни източника.

Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от обединено научно звено на колоквиум "Термични и каталитични превръщания на въглеводороди" при ИОХЦФ-БАН на 12.09.2016г. Докторантът е зачислен на редовна форма на обучение по професионално направление 4.2 "Химически науки", специалност 02.10.23. "Технология на природните и синтетични горива" в лаб. "Химия на твърдите горива" към Институт по органична химия с Център по фитохимия при БАН.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на от.....часа в зала..... ИОХЦФ при БАН, кв. „Гео Милев”, ул. „Акад. Г. Бончев”, бл.9, на открито заседание на Научното жури в състав:

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОХЦФ при БАН - стая 206, кв. „Гео Милев”, ул. „Акад. Г. Бончев”, бл.9.

Въведение:

Използването на въглена започва толкова далеч в историята, че точният му произход е невъзможно да се определи. Дървените въглища са били използвани за филтрация на питейна вода от древните Хиндуисти в Индия, а карбонизирана дървесина е била използвана като медицински адсорбент и пречистващ агент от египтяните още 1500 г. преди Христа. Подобни приложения на въглена са отразени в историята от много автори.

Активен въглен на прах с търговска цел за първи път е произведен в Европа началото на 19 век, като за изходна суровина е била използвана дървесината. Този въглен е намерил широко приложение при производството на захар. В Съединените щати, първият произведен активен въглен е от черна пепел като изходен материал, след като е било случайно открито, че пепелта е много ефективна при обезцветяване на течности. Активният въглен е бил широко използван за тази цел в много индустрии. По конкретно е бил често използван за отстраняване на органични багрила от текстилни отпадни води.

Първата документирана употреба на активния въглен в голям мащаб е било за пречистване на вода през 19 век в Англия, където е бил използван за отстраняване на нежелани миризми и вкусове от питейната вода. През последните години, използването на активен въглен за отстраняване на приоритетни органични замърсители е все по често срещано.

В допълнение към неговото приложение за пречистване на питейни и отпадни води, активният въглен се използва днес и за много други цели. Някои други общи приложения са изброени тук: рафиниране на царевича и захарна тръстика, газова адсорбция, възстановителни процеси при химическо чистене, фармацевтични продукти, отстраняване на мазнини и масла, галванопластика, производство на алкохолни напитки.

Активният въглен се получава от голямо разнообразие на богати на въглерод суровини, включително дървен материал, въглища, костилки от плодове и др Суровината, от която даден въглен се получава, често влияе върху разпределението на порите и повърхностната площ. Като резултат, активните въглени получени от различни изходни материали, могат да притежават много различни адсорбционни качества.

Цели и задачи на докторантурата:

Целта на докторантурата е изучаване процесите на полимеризация и поликондензация, протичащи в резултат на термо-химична обработка на смеси от органични съединения, получени в резултат на хидропиролиза на селскостопански и полимерни отпадъци и разработване на метод за получаване на синтетични въглеродни адсорбенти, предназначени за очистване на питейни и доочистване на отпадни води от органични и неорганични замърсители, а също така и като носители на катализатори.

За постигането на тази цел, трябваше да бъдат решени следните основни задачи:

- Избор, на основата на достъпност и химичен състав, на най-подходящите суровини за получаването на синтетични въглеродни адсорбенти;
- Определяне на ефективна термохимична обработка на избрания прекурсор, водеща до протичане на процеси на полимеризация и поликондензация и получаване на твърд продукт. Това може да се постигне чрез термоокислителна обработка на суровината, която да доведе до формиране на значителен брой кислород-съдържащи съединения, склонни да встъпват в гореспоменатите реакции.
- Изучаване на процесите, протичащи при синтеза на твърдия продукт, и последващата карбонизация и термохимична модификация на получения продукт;
- Изучаване влиянието на състава на суровината и условията на термохимичната модификация на карбонизата върху физико-химичните свойства на получените въглеродни адсорбенти /порьозна структура, повърхност, съдържание на различни функционални групи на повърхността и др/;
- След решаването на изброените по-горе задачи, разработване на нов метод за получаване на синтетични въглеродни адсорбенти на основата на смеси от органични съединения, позволяващ получаването на краен продукт с развита пореста структура, активна повърхност и много ниско съдържание на минерални вещества.

- Изучаване адсорбционния капацитет на получените въглеродни адсорбенти, спрямо някои замърсители на питейни и отпадни води, с цел определяне на тяхната приложимост в пречиствателната техника.

Очаквани резултати:

Основните очаквани резултати от разработването на докторантурата са:

- Разработване на метод за получаване, на основата на смеси от органични съединения, на синтетични въглеродни адсорбенти с различна пореста структура и химичен характер на повърхността, отличаващи се с висок адсорбционен капацитет и ниско съдържание на минерални компоненти;

- Определяне приложимостта на получените за пречистване на води от различни замърсители, което ще направи възможно те да намерят приложение в селищни и битови пречиствателни станции за очистка на питейни води, да бъдат използвани като носители на катализатори и др. В този смисъл се очаква работата да бъде принос към решаването на проблеми с опазване и възстановяване на околната среда.

- Успешното решаване на поставените задачи ще позволи и намирането на пътища за рационалното и ефективно оползотворяване на продуктите от преработка на биомаса, на странични продукти от преработката на биомаса и въглища и производството на полимери.

1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1.1 Синтез на активни въглени

1.1.1 Активен въглен получен от полиолефинов восък (POW)

200 g полиолефинов восък се нагряват до 115 ° C. Концентрирана сярна киселина се прибавя на капки при непрекъснато разбъркване и температурата се повишава до 160 ° C. Полученият твърд продукт се промива с дестилирана вода и след това се суши при 150 ° C и карбонизира при 360 ° C. Така получения карбонизиран продукт се активира с водна пара при 800 ° C в продължение на 1 час.

1.1.2 Активен въглен получен от смес от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола (POW+PhFR)

Сместа от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола (50:50) се загрева до температурата на топене (150 ° C) и след това се добавя малки порции сярна киселина до получаването на твърд продукт. Този твърд продукт се охлажда и промива с дестилирана вода, суши се при 150 ° C и карбонизира при 600 ° C. Полученият карбонизиран продукт се активира с водна пара при 800°C за 1 час.

1.1.3 Активен въглен получен от смес от каменовъглен пек и фурфурол със сярна киселина (CTP+FS)

Смес от пек и фурфурол (55:45 w%) се обработва с конц. H_2SO_4 при 120 °C при непрекъснато разбъркване. Полученият твърд продукт се нагрява при 600 °C със скорост на нагряване от 10 °C/min в атмосфера на азот. Така полученият карбонизиран продукт се активира с водна пара при 800 °C за 1 час.

1.1.4 Активен въглен получен от кайсиеви костилки (A.S.)

100 g кайсиеви костилки се нагряват в лабораторна инсталация в поток от водна пара със скорост на нагряване 15⁰C/min до крайна температура на карбонизацията 800⁰C. Продължителността на нагряване при крайната температура е 1час. След обработката пробата се охлажда.

1.1.5 Активен въглен получен от слънчогледови люспи (S.H.)

Активация с водна пара беше използвана за получаването на активен въглен от слънчогледови люспи. За тази цел пробата беше нагрята при 650⁰C и активирана при тази температура с водна пара за 1час. След активацията пробата се охлажда.

1.1.6 Активен въглен получен от гроздови семки (G.S.)

Активният въглен от гроздови семки беше получен чрез едновременна карбонизация и активация. Пробата беше нагрята в присъствието на водна пара при 1023 K за 1 час.

1.1.7 Активен въглен получен от костилки от праскова (P.S.)

Активен въглен от костилки от праскова беше получен чрез карбонизация при 823 K за 1 час и последваща активация на карбонизата с водна пара при 1123 K за 45 min.

1.1.8 Активен въглен получен от маслинен костилки (O.S.)

Активен въглен на основата на маслинен костилки (OS), беше получен чрез едностепенен хидропирализ, което е добре изучено и използвано в нашата лаборатория от дълго време. Използвания прекурсор са натрошените маслинен костилки. Карбонизацията и последващата активация беше извършена в присъствието на водна пара при 1023 K за 1 час. Потокът от водна пара беше стартиран при 573 K.

1.1.9 Активен въглен получен от каменовъглен пек и фурфурол с азотна киселина (CTP+FN)

Синтетичен активен въглен (CTP+FN), беше получен от смес от каменовъглен пек и фурфурол (1:1) с HNO_3 при 393 K до втвърдяване. Полученият твърд продукт, след карбонизация при 873 K се активира с водна пара при 1073 K.

1.2 Методи за физикохимично охарактеризиране на въглените

1.2.1 Азотна физисорбция

Порьозната структура на въглеродните адсорбенти е определена чрез адсорбция на N_2 при 77 K като е използвана автоматична обемна апаратура Quantachrome NOVA 1200. Повърхностната площ по азот и разпределението на порите са определени с помощта на BET уравнението и процедура, развита от Barret et. al., в която радиусът на порите е изчислен с уравнението на Келвин. Общият обем на порите (V_{total}) е получен от количеството азот, адсорбиран при относително налягане 0.95, като се предполага, че тогава порите са запълнени с течен адсорбат. Уравнението на Dubinin-Radushkevich е използвано за изчисляване обема на микропорите (V_{micro}). Обемът на мезопорите е бил изчислен по разликата $V_{\text{mezo}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$. Обемът на макропорите (пори с размер по-голям от 50 nm) е получен с помощта на живачната порьозиметрия (Carlo Erba 200).

1.2.2 Прахова ренгенова дифракция (XRD)

Ренгено-фазовият анализ е извършен с помощта на Bruker D8 Advance дифрактометър с Cu K α лъчение (40 kV, 40 mA) и LynxEye детектор. Дифракционните спектри са снети в режим на

сканиране със стъпка $0,05^{\circ} 2\theta$ в интервала $5,3-80^{\circ} 2\theta$. Идентифицирането на отделните фази е извършено с помощта на програмен пакет Diffracplus EVA с използването на ICDD-PDF2 база данни и JCPDS база данни. Средният размер на кристалитите е определен чрез уравнението на Дебай-Шерер при използването на полуширината на най-интензивния пик.

1.2.3 Инфрачервена спектроскопия (FTIR) с KBr техника

Инфрачервените спектри са снети с помощта на спектрофотометър Bruker Vector 22 с използване на таблетки, получени в матрица при налягане (около 100 atm), от добре хомогенизирана прахообразна смес, съдържаща 1-2 mg от изследваното вещество и 900-1000 mg изсушен KBr. Експериментите са проведени при разделителната способност на апарата $1-2\text{ cm}^{-1}$ и 64-128 честота на сканиране.

1.2.4 рН

Процедурата е следната: Претеглят се 4.0 g въглен (раздробен и изсушен), поставят се в 250 - ml чаша и се прибавят 100 ml вода. Чашата се покрива с часовниково стъкло и се нагрява до температура на кипене за 5 минути. След това сместа се филтрува като температурата не трябва да е по - ниска от 60°C . Отдекантираната порция се охлажда до стайна температура и се измерва рН.

1.2.5 Елементен анализ

Елементен анализ е проведен на Carlo Erba 1106-апарат за C, H и N. Съдържанието на сяра е определено по метода на Ешка. Съдържанието на кислорода е определено по разлика.

1.2.6 Кислород-съдържащите функционални групи

Количеството на кислород - съдържащите функционални групи., с увеличаваща се киселинност, е определено по метода на Voehtn чрез титруване с разтвори на основи с различна сила (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$). За тази цел пробите въглен престояват най - малко 16 часа в 0.05 N разтвор на тези четири основи. Количеството на останалите в разтвора Na^+ йони се определя чрез титруване със стандартна HCl киселина. Съдържанието на основните групи се определя с 0.05 N HCl.

1.2.7 Адсорбция по йод

Измерването на адсорбцията по йод изисква различно количество въглен, в зависимост от активността на пробата. Методиката на определянето е следната: в продължение на един час, пробата се изсушава при 105°C . След това пробата /с размери под 0.1 mm/ се обработва с 25 ml 0.0473 N разтвор на йод, в продължение на една минута при енергично разбъркване. Разтворът се центрифугира в епруветки от 50 или 100 ml при 1000 об./мин. Чрез титруване с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -

0.0394 N, се определя количеството на йода. Изчислението на йодното число се определя по следната формула:

$$I = [V_1 \cdot (V_3 - V_2) \cdot N \cdot 126.9044] / (V_3 \cdot m), \text{ mg/g},$$

където:

V_1 - обема йод, взет за титруване /обема на йода, с който се зарежда пробата/;

V_3 - обема натриев тиосулфат, изразходван за титруване на празната проба;

V_2 - обема натриев тиосулфат, изразходван за титруване на нереагиращия йод / след центрофугирането на пробата /;

N - нормалността на йода;

m - масата на пробата, g.

Приготвяне на разтворите:

Разтвор на йод: 6g йод с точност 0.002 g и 57g калиев йодид с точност 0.01g се поставят в мерителна колба от 1 l. Нормалността на този разтвор се определя с 0.0394 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Нормалността на разтвора трябва да бъде 0.0473 ± 0.0004 N.

Разтвор на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - претеглят се 9.7810g натриевтиосулфат ± 0.0002 g. Поставят се в 1l мерителна колба като първоначално се добавя само 500 ml вода, след това 5ml пентанол за стабилизиране на разтвора, след което се долива вода до 1 l.

1.3 Адсорбционни измервания

1.3.1 Адсорбция на Hg (II)

Адсорбционният капацитет на въглена към живака беше определен чрез следната процедура: 0.01g активен въглен (POW) беше прибавен към водни разтвори (50 cm^3) на HgCl_2 с различни концентрации- от 10-40 mg/l. Първоначалната и равновесната концентрации на живака в разтвора бяха определени чрез UV спектрофотометър Pharo 300 с родамин 6G.

Фроиндлич изотермата беше построена при концентрации 20 и 40 mg/l. Използваното количество въглен е 0.02-0.1 mg/l.

Влиянието на pH върху отстраняването на Hg (II) беше определено използвайки 0.01g активен въглен и 20 mg/l воден разтвор на HgCl_2 . pH беше регулирано чрез използване на водни разтвори на HCl и NaOH.

1.3.2 Адсорбция на етилацетат от воден разтвор

Всички адсорбционни измервания бяха проведени използвайки адсорбенти с размер на частиците $<0.2 \text{ nm}$. Използваните за адсорбция на етилацетат от воден разтвор активни въглени бяха получени от: POW, POW+PhFR, CTP+FS, AS, SH (получаването и охарактеризирането на въглените е представено в т.1). Адсорбционният капацитет спрямо етилацетата на синтезираните въглени е изследвано използвайки воден разтвор на веществото.

Приготвят се разтвори с различни концентрации, чрез разтваряне на необходими количества етилацетат в дестилирана вода. Чистият етилацетат се разрежда с различни количества дестилирана вода до получаване на стандартни разтвори с концентрации от 0.04-0.16 N. Адсорбционните измервания са проведени с 100 mg адсорбент в 100 ml колби. Адсорбентът и адсорбатът се размесват в продължение на предварително определени интервали от време при стайна температура на механичен шейкър и накрая се филтрат. Количеството на етилацетата е определено чрез титруване с воден разтвор на NaOH с подходяща концентрация.

Лангмюировата изотерма е построена при четири концентрации – 0.04, 0.08, 0.14 и 0.16 N воден разтвор на етилацетат, с адсорбирано количество на 100 mg на 100 ml разтвор.

Фроиндлийх изотермата беше построена при концентрация на етилацетата 0.08 N. Използваното количество въглен беше 5-20 mg. Количеството на адсорбирания етилацетат беше определено чрез титруване с воден разтвор на натриева основа с определена концентрация.

2. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

2.1 Охарактеризиране на получените въглени

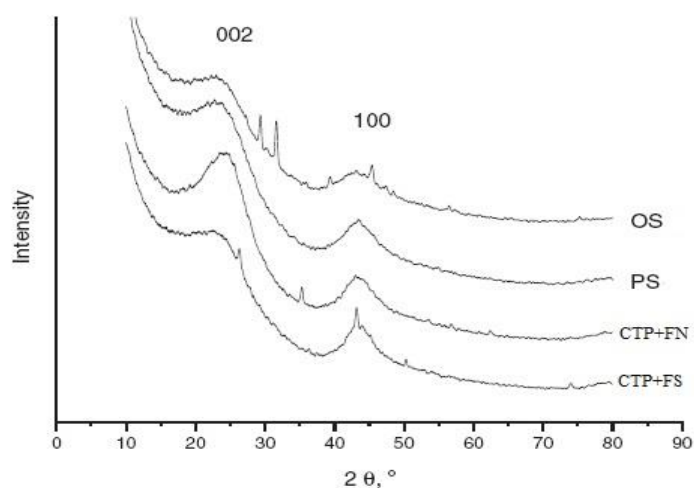
2.1.1 Характеристика и елементен състав на изследваните въглени

Анализът на активираните с водна пара проби показва (Таблица 1), незначително съдържание на пепел и сяра, което ги прави особено подходящи за пречистване на води от различни замърсители. Ниското съдържание на сяра е индикация, че сярната киселина действа като катализатор на поликондензационните реакции и малка част от нея се включва в структурата на получените въглени. Данните показват също, че съдържанието на фурфурол в сместа, води до увеличаване количеството на кислород в получения въглен. Това е индикация за преминаване на част от кислорода на окислената суровина в структурата на получения въглен. Данните от елементния анализ са потвърждение на данните от ИЧ спектрите, сочещи формиране на значителни количества кислород-съдържащи структури във въглените, в резултат на окислителния процес. Това показва, че е постигната целта за формиране на голям брой кислород-съдържащи съединения в изходната смес в резултат на термоокислителната обработка. Част от кислорода на тези съединения остава в структурата и повърхността на получения продукт.

Таблица 1. Химичен състав на пробите (тегл. %)

Проба АВ получена от	Wа %	Ad %	С %	Н %	N %	S %	O %
Полиолефинов восък	1.09	0.11	87.40	3.50	-	0.50	8.60
Смес от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола	2.02	2.78	84.53	2.18	1.65	0.02	11.52
Смес от каменовъглен пек и фурфурол с H ₂ SO ₄	5.10	0.70	81.10	2.60	0.30	0.50	15.50
Кайсиеви костилки	1.60	2.00	89.50	2.40	0.90	0.80	6.40
Слънчогледови люспи	4.04	11.0	79.05	4.11	1.23	0.03	15.58
Гроздови семки	1.80	13.10	84.70	1.30	1.60	0.30	12.10
Костилки от праскова	1.70	2.60	88.00	2.50	1.10	0.50	7.90
Маслинени костилки	2.70	2.40	90.80	2.00	0.90	0.60	5.70
Смес от каменовъглен пек и фурфурол с HNO ₃	4.80	0.10	83.70	4.40	2.10	0.40	9.40

На Фиг. 1 са представени резултати от рентгеноструктурен анализ на някои от получените въглени, който потвърждава, че те са аморфни, с кристална микроструктура.



Фиг. 1. Рентгеноструктурен анализ на активни въглени получени от маслинени костилки (OS), костилки от праскова (PS), каменовъглен пек и фурфурол с H₂SO₄ (CTP+FS), каменовъглен пек и фурфурол с HNO₃ (CTP+FN).

2.1.2 Кислород-съдържащи функционални групи на повърхността на получените активни въглени

Кислород-съдържащите функционални групи са от голямо значение за химичните свойства на повърхността на активния въглен. Те определят рН на въглена във водна суспензия и играят много

важна роля при адсорбцията на някои вещества, благодарение на образуването на химични връзки и комплекси с тях. Съдържанието на кислород-съдържащите групи на изследваните въглени е представено в Таблица 2.

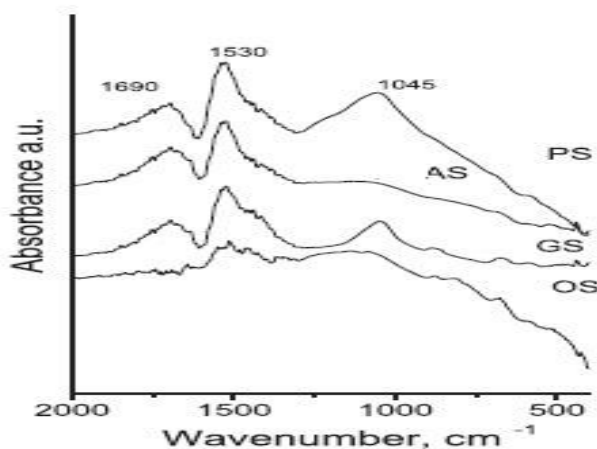
Данните показват, че образците, получени след активация с водна пара, съдържат предимно групи с алкален характер (Таблица 2). Тези данни са потвърдени от резултатите от рН измерванията.

Таблица 2. Съдържание на кислород-съдържащите групи на получените активни въглени

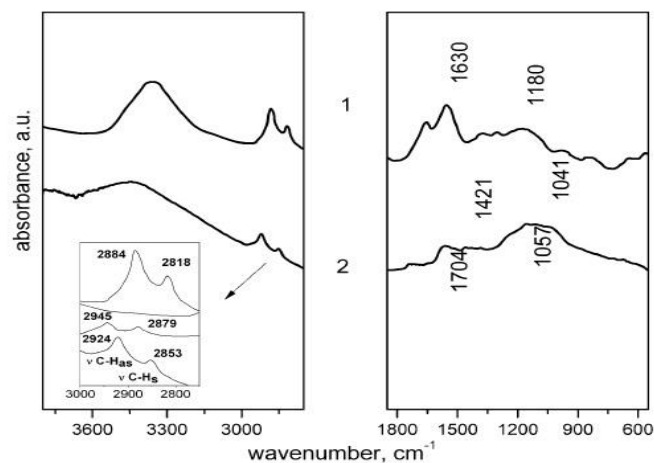
Проба АВ получена от	Карбоксилни	Лактонни	Фенолни	Карбонилни	Базични	рН
Полиолефинов восък	BDL	0.100	0.220	2.100	0.600	6.9
Смес от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола	BDL	BDL	0.047	1.551	0.350	6.8
Смес от каменовъглен пек и фурфурол с H_2SO_4	0.019	0.011	0.026	0.590	0.592	7.9
Кайсиеви костилки	0.120	0.090	0.200	0.990	1.240	8.5
Слънчогледови люспи	BDL	BDL	BDL	2.200	3.000	10.0
Гроздови семки	BDL	BDL	1.590	2.980	1.240	8.9
Костилки от праскова	BDL	BDL	0.290	1.070	1.040	9.4
Маслинени костилки	0.025	0.080	0.252	1.301	0.560	9.1
Смес от каменовъглен пек и фурфурол с HNO_3	0.010	0.060	0.410	0.880	0.980	7.9

BDL- below detection limit

Резултатите от ИЧ спектрите представени на Фиг. 2 потвърждават наличието на кисели и основни кислород-съдържащи функционални групи на повърхността на изследваните въглени.



Фиг. 2. ИЧ спектри на въглените получени от костилки от праскова (PS), костилки от кайсия (AS), гроздови семки (GS) и маслинени костилки (OS).

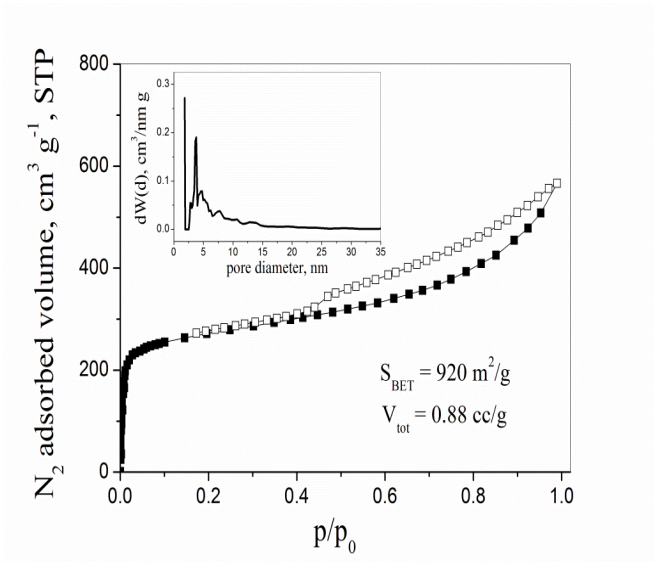


Фиг. 3. ИЧ спектри на карбонизат и активен въглен от полиолефинов восък

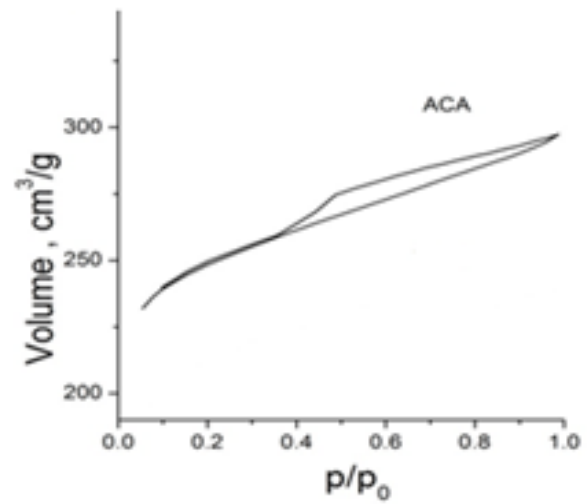
Влиянието на състава на изходния материал върху процесите, протичащи при различните етапи на обработка и състава на получените въглени, е изследвано с помощта на ИЧ. ИЧ спектрите показват, /Фигури 2 и 3/, че няма забележими разлики при изследваните въглени. Абсорбцията в интервала $1360-1050\text{ cm}^{-1}$, се дължи на наличието на кислород-съдържащи структури (C-O в сложни етери и цикли). Ивиците около 2950 cm^{-1} , се дължат на алифатни C-H структури. Ивицата при 1600 cm^{-1} , се дължи на ароматни структури свързани с карбонилни групи или на C=C връзки. При карбонизираните образци се появява поглъщане при $750, 820$ и 880 cm^{-1} , дължащо се на формиране на субституирани и ангуларно свързани ароматни ядра. Появява се забележимо поглъщане при 1710 cm^{-1} , което е указание за формиране на карбоксилни групи на повърхността на въглените, в резултат на окислителните процеси.

2.1.3 Характеристика на поръозната структура

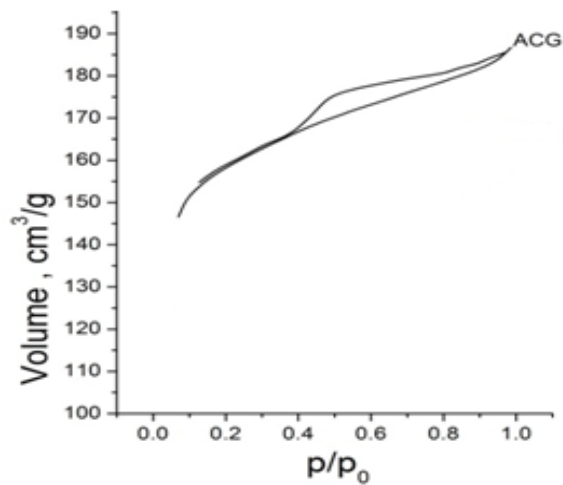
Изотермите по азот на въглените активирани с водна пара, са представени на Фигурите 4-12. От фигурите се вижда, че те са между тип I и II, съгласно класификацията по IUPAC. Това е индикация за микропоръзния характер на въглените.



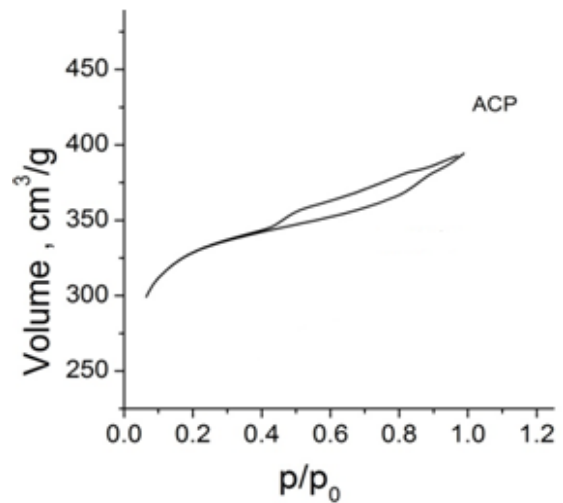
Фиг.4. Адсорбционна изотерма по азот при -196°C и разпределение на порите на въглена от полиолефинов восък



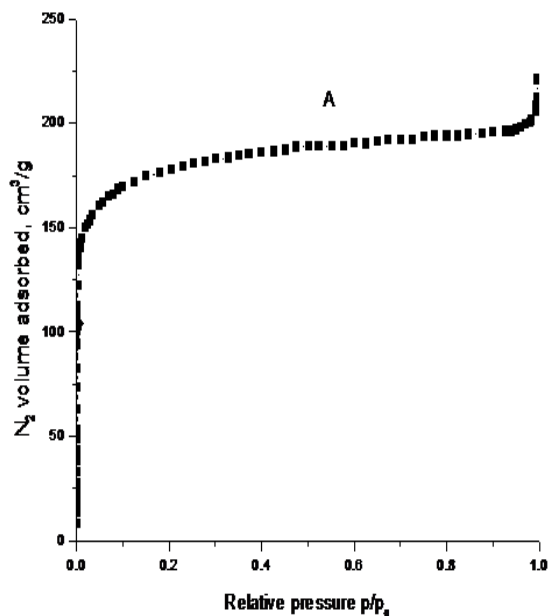
Фиг.5. Адсорбционна изотерма по азот на въглена от кайсиеви костилки



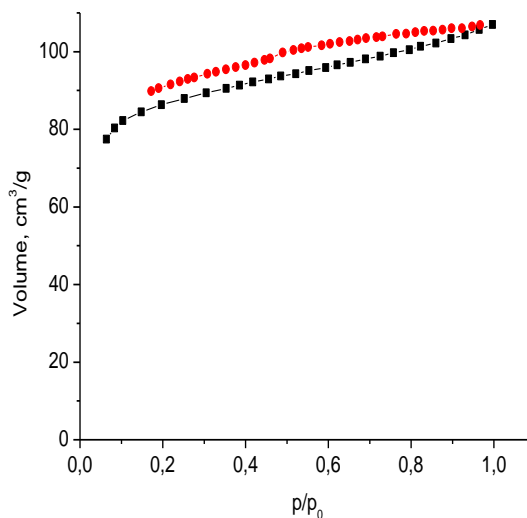
Фиг.6. Адсорбционна изотерма по азот на въглена от гроздови семки



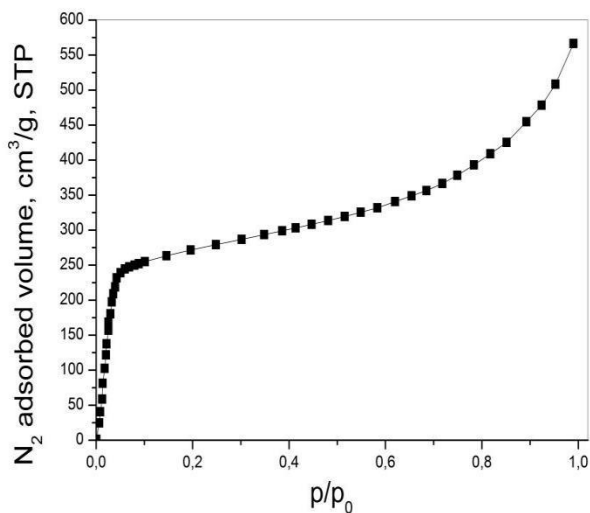
Фиг.7. Адсорбционна изотерма по азот на въглена от костилки от праскови



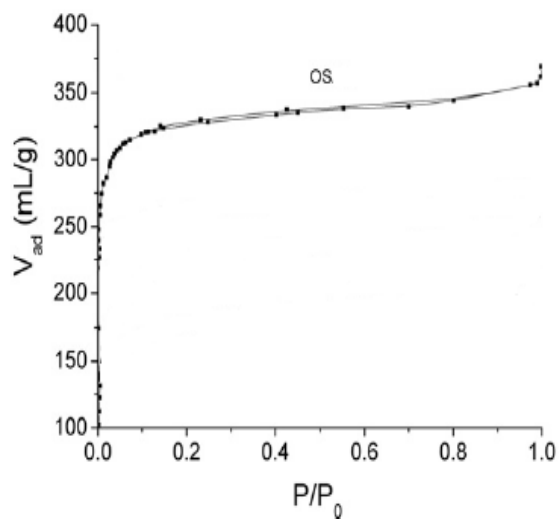
Фиг. 8. Адсорбционна изотерма по азот на въглена от каменовъглен пек и фурфурол



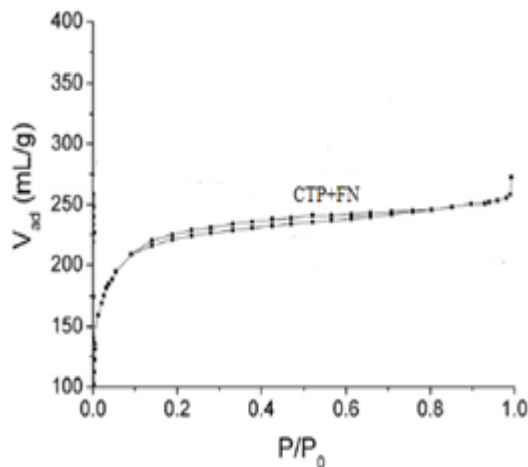
Фиг. 9. Адсорбционна изотерма по азот на въглена от слънчогледови люспи



Фиг. 10. Адсорбционна изотерма по азот на въглена от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола



Фиг. 11. Адсорбционна изотерма по азот на въглена от маслинен костилки



Фиг. 12. Адсорбционна изотерма по азот на въглена от каменовъглен пек и фурфурол с азотна киселина

Анализът на данните от адсорбцията по азот показват, че активните въглени получени от отпадна биомаса (кайсиеви костилки), полимерен отпадък с фенол-формалдехидна смола и смес от пек и фурфурол притежават висока повърхностна площ ($S_{\text{ВЕТ}}$) и развита порьозна структура. Частта от изотермите в обхват на относително по-ниските налягания (рязко покачване с тенденция за насищане) е типично за микропорьозните адсорбенти.

Адсорбционните изследвания разкриват, че активацията с водна пара води до формиране на развита порьозна структура, с преобладаващо съдържание на микро и мезопори.

Предишни изследвания на пиролиз на различни проби от биомаса показаха, че състава на селскостопанските странични продукти силно влияе върху крайните порьозни и химически характеристики на твърдия продукт, получен след пиролиза и последваща активация. Установено е, че високото съдържание на целулоза благоприятства получаването на АВ с по-развита пореста структура, а при по- високо съдържание на лигнин се получава АВ с по- висока механична якост.

Характеристика на порьозната структура на изследваните въглени е предстванено в Таблица 3.

Кайсиевите костилки притежават подходяща комбинация на целулоза и лигнин (37 и 30%), което осигурява развита порьозна структура и значителна механична здравина на крайният продукт. Очевидно, данните в таблица 3 показват, че активният въглен от кайсиеви костилки има добре развита порьозна структура с преобладаващо съдържание на микропори, съответно и висока специфична повърхност - $850 \text{ m}^2/\text{g}$.

Таблица 3. Характеристика на порьозната структура на активните въгли

Проба АВ получена от	ВЕТ, m ² /g	V _{tot} , cm ³ /g	V _{micro} , cm ³ /g	V _{meso} , cm ³ /g	V _{macro} , cm ³ /g	I ₂ mg/g
Полиолефинов восък	920	0.600	0.270	0.140	0.190	925
Смес от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола	1100	0.840	0.540	0.196	0.190	1200
Смес от каменовъглен пек и фурфуrol с H ₂ SO ₄	1173	0.830	0.500	0.110	0.320	1200
Кайсиеви костилки	850	0.551	0.374	0.033	0.144	925
Слънчогледови люспи	350	0.165	0.109	0.055	0.055	555
Гроздови семки	603	0.386	0.238	0.100	0.048	650
Костилки от праскова	1258	0.610	0.448	0.105	0.057	1300
Маслинени костилки	950	0.630	0.335	0.098	0.197	1000
Смес от каменовъглен пек и фурфуrol с HNO ₃	820	0.500	0.301	0.104	0.095	900

Химическият състав на въглена от слънчогледови люспи е с ниско съдържание на целулоза (13.95 %) и по- високо съдържание на лигнин (30.48%); в допълнение, нашите резултати показват, че въгленът от слънчогледови люспи се характеризира с по- ниско развита порьозна структура. Причината за това е по- ниската температура на активация поради вида на прекурсора.

Фурфуrolът е достъпен и евтин материал, който ускорява полимеризационните и поликондензационните процеси и също така улеснява по – бързото втвърдяване на сместа. Данните в таблица 3 показват, че активния въглен СТР+FS се характеризира с добре развита микропорьозна структура и висока специфична повърхност.

Полученият активен въглен от смес от полиолефин восък и фенол-формалдехидна смола, се характеризира с висока повърхностна площ. По отношение на обема на порите, при него преобладават микропори, но в сравнение с другите получени въгли при POW + PhFR е най- голям обема на мезопори.

2.2 Адсорбция на метални йони (Hg²⁺)

Замърсяването на водата е жизнено важен проблем и изследванията на много учени в последните години са насочени към разработването на нови по- ефективни методи и технологии за пречистване на водата с цел опазване на околната среда и живите организми. Метали като Hg, Cd, Ni, As, Pb, и т.н. са силно токсични и канцерогенни, водят до необратими вредни (дори смъртоносни) ефекти върху човешката физиология и други биологични системи.

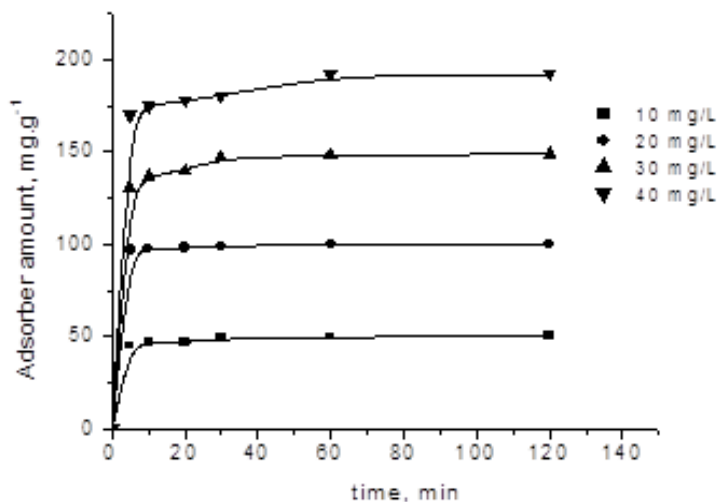
Живакът се счита за един от най-токсичните метали открити в околната среда и неговото генериране от производството на хартия и целулоза, пластмаса и батерии, рафиниране на нефт, изисква внимателен контрол. Влияе неблагоприятно върху централната нервна система, белодробни

и бъбречни функции. Живакът е включен в списъка на приоритетните замърсители от Европейската Агенция по Околна Среда.

Адсорбцията е ефективен процес за пречистване на разтвори и газове от различни замърсители, но високата цена на търговския активен въглен понижава икономическата ефективност на използваните технологии. Ето защо усилията на учените са насочени върху получаването на активни въглени от различни отпадъчни материали на базата на суровини от биомаса, въглища, полимери и др.

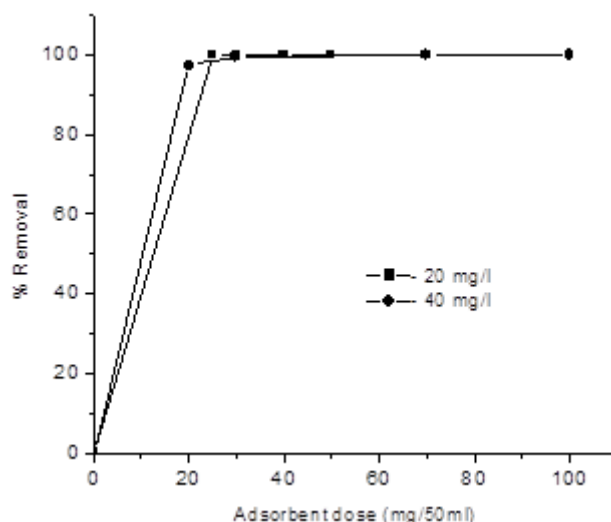
2.2.1 Адсорбция на живачни йони от замърсени води

Кинетичните криви на фигура 13 показват адсорбция на живак (II) върху активния въглен получен от полиолефинов восък (POW –получаването и охарактеризирането на въглена са описани в предишните две точки), от разтвор с концентрация на метални йони 10-40 mg/l. Адсорбцията на металните йони се увеличава рязко при кратко време на контакт. Адсорбционният процес е доста бърз и ефективен и показва, че адсорбцията на метални йони се осъществява почти по цялата повърхност на активния въглен. Адсорбционният капацитет се повишава бавно и равновесието се установява в рамките на 20 минути.



Фиг. 13. Адсорбционната изотерма на Hg (II) йони. C_0 10-40 mg/l; количество въглен, 10mg/50 ml.

На фиг. 14 е показано процентното съдържание на адсорбираните живачни йони като функция от количеството въглен. Увеличеното количество въглен води до увеличаване процента на адсорбираните живачни йони. При изследване адсорбцията на живак (II) от 50 ml при 20 и 40 mg/l HgCl₂ разтвор е установено, че необходимото количество адсорбент е 15 и 30 mg.



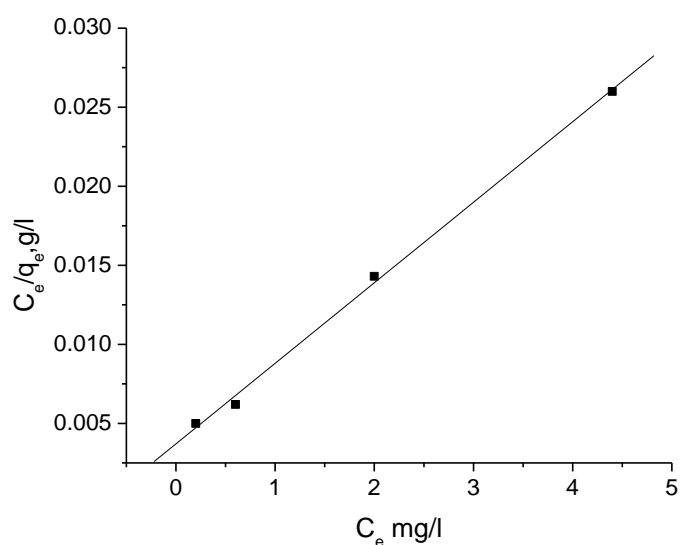
Фиг.14. Влияние на количеството въглен върху адсорбцията на Hg(II). Условия: време на обработка 1 h.

Адсорбцията на Hg^{2+} беше описана чрез добре познатите адсорбционни изотерми на Лангмюир и Фроиндлх. Лангмюировата изотерма се изразява както следва:

$$C_e/q_e = C_e/Q_o + 1/bQ_o \quad (1)$$

Където q_e е равновестната концентрация на металните йони върху адсорбента (mg/g), C_e е равновестната концентрация на металните йони в разтвора (mg/l), Q_o е адсорбционният капацитет на адсорбента (mg/g), b е равновестната адсорбционна константа на Лангмюир (l/mg), свързваща свободната енергия и афинитета на адсорбцията.

Адсорбционите изотерми бяха получени като се използва подобен метод както при експериментите за адсорбция споменатите по-горе. Капацитетът на адсорбция се изследва при различни начални концентрации металните йони (10-40 mg / l) за Hg^{2+} за 1 час (Фигура 15).

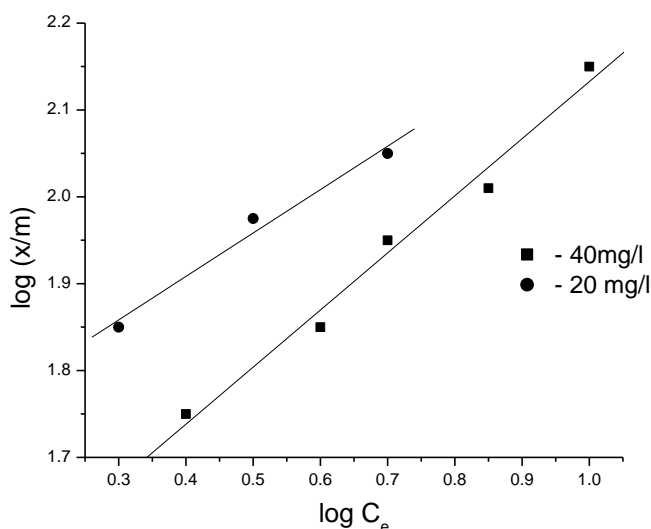


Фиг.15. Лангмюрева изотерма за адсорбцията на живак (II) върху активен въглен. Условия: Hg (II) 10-40 mg/l, 60 min, 10 mg/50 ml

Фройндлих изотермата, базирана на сорбцията върху хетерогенната повърхност се изразява както следва:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (2)$$

където K_f е константа свързана с адсорбционния капацитет и $1/n$ е емпиричен параметър, съответстващ на интензитета на адсорбция, който зависи от хомогенността на материала (Фиг. 16).



Фиг. 16. Изотерма на Фройндлих на адсорбция на Hg (II). Условия: количество активен въглен 0,02-0.1 mg/l, време на обработка 60 min.

Стойностите приложени в уравненията са представени в Таблица 4.

Площа заета от живачни йони е $S_{Hg}^{2+} = 23.12 \text{ m}^2/\text{g}$, изчислена съгласно следната формула:

$$S_{Hg}^{2+} = Q_o \times N_a \times a_{Hg} / A_{Hg} \quad (3)$$

Където Q_o – адсорбционния капацитет, mg/g; N_a – числото на Авогадро, $N_a = 6.022 \times 10^{23}$ частици (атоми, молекули или йони) в 1 mol; a_{Hg} – площ заета от един живачен йон, nm^2 , $a_{Hg} = 3.14 r_{Hg}^2$, r_{Hg} е радиуса на Goldsmith, $r_{Hg} = 0.112 \text{ nm}$; A_{Hg} – атомното тегло на живака, $A_{Hg} = 200.6$.

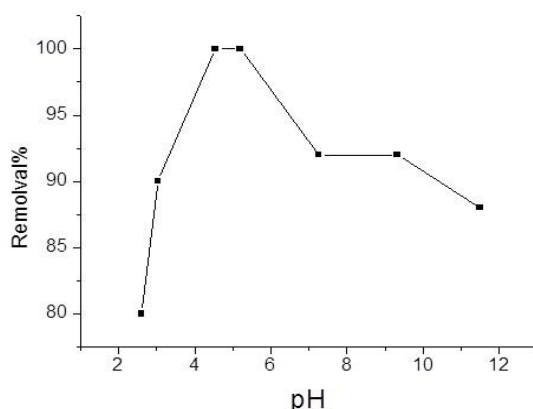
Относителната част от повърхността на активния въглен заета от живачни йони е $S_{Hg}^{2+} / S_{tot} = 4.57\%$.

Таблица 4. Данни за адсорбцията на живачни йони, получени от Лангмюир и Фройндлих изотермите

Модел	Параметри	R ²
Лангмюир	$Q_o = 196.1 \text{ mg/g}$; $b = 1.36$	0.9990
Фройндлих	$C_e = 20 \text{ mg/l}$; $k_f = 52$; $n = 2$	0.9974
	$C_e = 40 \text{ mg/l}$; $k_f = 30.14$; $n = 1.52$	0.9913

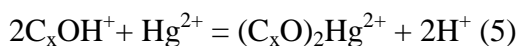
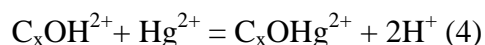
2.2.2 Влияние на рН върху адсорбцията

В процес на адсорбция на метални йони, стойността на рН на разтвора засяга два аспекта: разпределение на видове метални йонни и заряд на повърхността на адсорбента, тъй като протоните могат да бъдат адсорбирани или освободени. Това поведение зависи от функционалните групи, присъстващи на повърхността на адсорбента, което от своя страна определя киселинната константа. Така рН на разтвора влияе върху йонизационното равновесие на функционални групи върху адсорбента. Типът на видовете Hg (II) в водния разтвор зависи силно от рН. Изчисляването на константата на стабилност показва, че в присъствието на Cl⁻, при рН > 4.0, доминиращата форма е Hg(OH)₂ и при рН < 4.0 живакът е главно в HgCl₂ форма. Влиянието на рН на разтвора върху степента на абсорбция е представено на Фиг. 17.



Фиг. 17. Влияние на рН върху отстраняването на Hg. Условия: време на обработка -60 min, количество активен въглен -10 mg/l, концентрация на Hg (II) 20 mg/l.

рН се регулира чрез прибавяне на солна киселина и алкална основа. Може да се види от Фиг. 17, че при стойности на рН 5.0-7.0 е най- голямо отстраняването на Hg (II). Това показва, че доминиращите видове в областта на най-висока сорбционна ефективност, вероятно са Hg(OH)₂, задържани в порите на въглена. Влиянието на рН върху адсорбцията на Hg (II) може да се обясни както следва: при ниски стойности на рН, и адсорбента и адсорбата са положително заредени и съществува електростатично отблъскване между тях. Освен това, Н⁺ йони, които са налични в големи концентрации, при ниски стойности на рН на разтвора, се конкурират с положително заредените Hg (II) йони, това също влияе върху адсорбцията на Hg (II) на повърхността на въглена. Различни кислород съдържащи функционални групи са определени на повърхността на активния въглен, и те образуват комплекси с живак (II).



Това е една от причините, поради която, активен въглен с такава повърхност проявява висока адсорбционна способност към живачни йони, в сравнение с други активни въглени с по- висока

повърхност- активен въглен получен от фурфурал ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$), активен въглен от антибиотични отпадъци ($1260 \text{ m}^2/\text{g}$). Следователно, има два основни фактора, определящи високата адсорбционна способност- висока повърхност и повърхностни групи. Това изследване показва, че кислород и сяра-съдържащите групи играят важна роля в адсорбционият процес, тъй като те образуват различни комплексни съединения с Hg (II) йони.

2.2.3 Десорбционни измервания

Силите, действащи между повърхността на въглена и Hg (II) йони са два основни вида: Физични и химични, и съответно те предизвикват физисорбция и хемосорбция. Беше проведено изследване за определяне характера на адсорбцията на живачните йони върху повърхността на активния въглен. За тази цел, ние се опитахме да десорбираме Hg (II) йони от метал- заредения адсорбент: (I) с гореща вода; (II) с калиев йодид. Резултатите показват, че малка част (6%) от Hg (II) йони са слабо адсорбирани в нестабилни квази-химически комплекси на повърхността на въглена, и те бяха възстановени в резултат на кипяща вода. Останалите йони са химически адсорбирани и са задържани в порите на въглена.

2.2.4 Изводи

Нов адсорбент с много ниско съдържание на пепел беше синтезиран от полимерни отпадъци чрез химична и физична активация с водна пара. Този адсорбент се характеризира с добри повърхностни характеристики и с висока ефективност при отстраняване на живак (II) йони от воден разтвор. Активният въглен е с голям адсорбционен капацитет (196.1 mg/g) спрямо живачни йони от воден разтвор.

Адсорбцията на Hg (II) следва Лангмюир и Фройндлих изотермите. Стойността на рН влияе върху адсорбцията на живачни йони, нараства при стойности на рН > 4 . Функционалните групи на повърхността на активния въглен са важен фактор за адсорбцията на живак. Тяхното съдържание определя количеството адсорбирани живачни йони. Стабилни химични връзки (химисорбция) се образуват между живачните йони и функционалните групи на повърхността на въглена, и само малка част от живачните йони са свързани чрез физическа адсорбция. Повърхностните свойства силно зависят от условията за получаване.

Нашето изследване показва, че отпадният полимерен материал (POW) може да бъде използван за получаването на ефективен адсорбент за адсорбция на живак от воден разтвор. По този начин, оползотворяваме полимерен отпадък и отстраняваме токсичния живак от замърсени води.

2.3 Адсорбция на етилацетат във воден разтвор

Етилацетатът, важен разтворител, използван в нефтохимическите и полимерни индустрии, е токсично летливо органично съединение (ЛОС). Въпреки това токсичността на етилацетата не е висока, отстраняването и възстановяването на смес от токсични съединения, съдържащи етилацетат

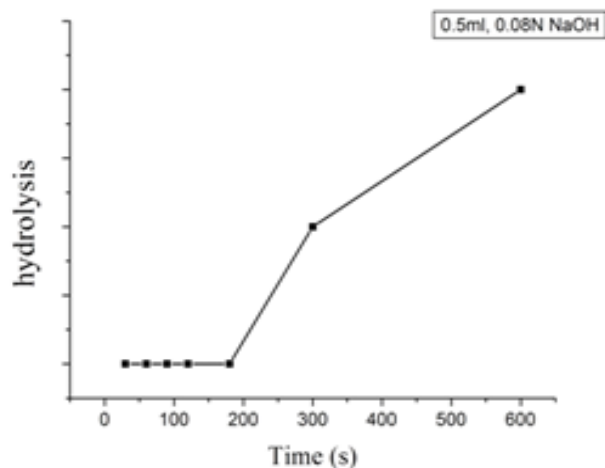
чрез адсорбция е много важно. Етилацетата е вреден за хората и животните, тъй като, той причинява дразнене на очите и горните дихателни пътища при концентрации над 400 ppm. Той също може да доведе до получаването на екзема, а при високи концентрации - наркоза и депресия на функцията на сърцето.

Съществуват само няколко налични доклада, предоставящи информация за адсорбция на етилацетат от воден разтвор. Изучавано е адсорбционното поведение на етилацетат върху молекулни сита, глина и активен въглен с ниска специфична повърхност.

Целта на настоящото изследване е синтез на пет различни активни въглени с различни свойства, като се използват различни отпадъци - биомаса, въглища и полимери; и да се определи тяхната адсорбционна способност към етилацетата във воден разтвор.

2.3.1 Изследвания, свързани с определянето на условията за провеждане на титруването, използвани за установяване концентрацията на етилацетата.

Количеството на етилацетата е определено чрез титруване с воден разтвор на натриева основа с подходяща концентрация. Фиг. 18 показва, че изразходваното количество NaOH за определяне на остатъчната концентрация на етилацетата е постоянна за време <3 минути. След 3 мин количеството на титруващата NaOH се увеличава рязко. Вероятно това може да се обясни с факта, че етилацетат хидролизира и в резултат се получава оцетна киселина. При всички активни въглени се проявява тази зависимост. От това можем да предположим, че една част от изразходваната натриева основа при титруването се изразходва за взаимодействие с оцетната киселина. Това е причината, поради която всички измервания се извършват за време <3 мин.

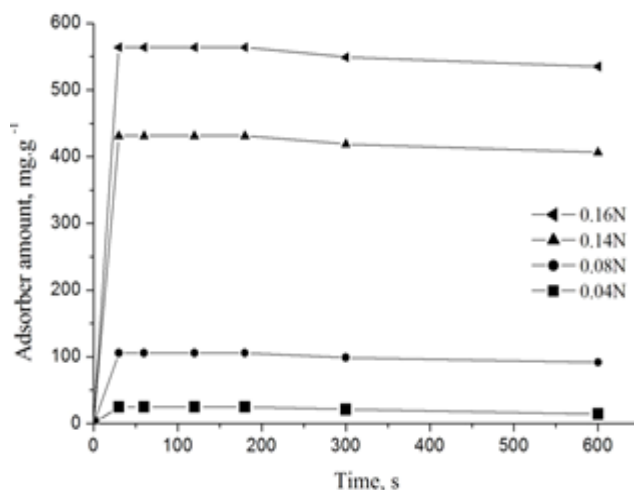


Фиг.18. Кинетика на хидролизата на етилацетат

2.3.2 Кинетика на адсорбцията на етилацетата

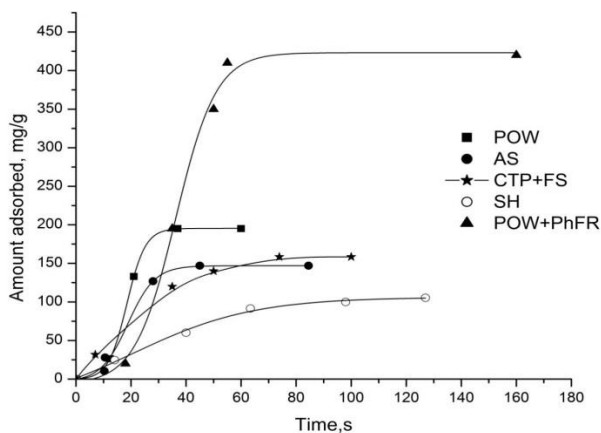
Кинетичните криви на Фиг.19 показват адсорбцията на етилацетата от воден разтвор върху активен въглен смес от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола с концентрации от 0.04 - 0.16 N. Кинетичната крива показва, че адсорбцията на етилацетата рязко се увеличава и след това постепенно се забавя и остава постоянна. Това поведение може да се дължи на относително

намаляване на броя на наличните места върху повърхността на въглена с развитието на процеса. Кривите показват, че количеството на етилацетата, адсорбиран върху адсорбента при различни концентрации варира в единични гладки криви, което води до насищане и предполага възможност за формирането на монослой от етилацетат по повърхността на адсорбента (Фиг. 19). Всички други въглени проявяват същия характер на кривите на адсорбция.



Фиг.19. Адсорбция на етилацетат от воден разтвор (0.04-0.16 N) върху активен въглен от смес от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола

Фиг. 20 показва отново адсорбция на етилацетата от воден разтвор с концентрация 0.08N върху активните въглени получени от полиолефинов восък, кайсиеви костилки, смес от каменовъглен пек и фурфурол с H_2SO_4 , слънчогледови люспи и смес от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола. Адсорбционният процес е доста бърз и ефективен и показва, че адсорбцията на етилацетата се осъществява почти по цялата повърхност на активните въглени. Адсорбционният капацитет се повишава бавно и равновесието се установява в рамките на 30 секунди.



Фиг. 20. Адсорбция на етилацетат от воден разтвор (0.08 N) върху активните въглени получени от полиолефинов восък (POW), кайсиеви костилки (AS), смес от каменовъглен пек и фурфурол с H_2SO_4 (СТР+FS), слънчогледови люспи (SH) и смес от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола (POW+PhFR).

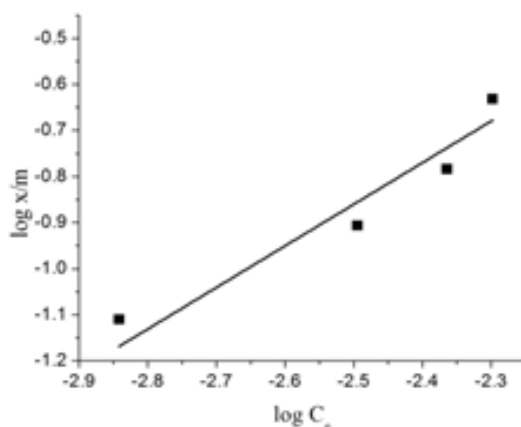
2.3.3 Изотерма на Фроиндlich

Фроиндlich изотермата е представена чрез уравнението:

$$\log (x/m) = \log k_f + (1/n) \log C_e \quad (1)$$

където C_e е равновестната концентрация (mg l^{-1}), x е количеството етилацетат (mg), m е масата на адсорбента (mg), и k_f и n са константите включващи всички фактори влияещи върху процеса на адсорбция, като адсорбционен капацитет и интензивност или повърхностна хетерогенност. По-високата стойност на k_f , по-висока адсорбционна способност.

Линейната графика на $\log_{10} C_e$ спрямо $\log_{10} (x/m)$ показва, че адсорбцията много добре следва модела на Фроиндlich изотермата (Фиг. 24). k_f и n бяха изчислени от пресечната точка и наклона на графиката. Стойността на k_f при концентрация 0.08 N е 24.87, и n е 1.39. Използваните математически изчисления показват, че стойността на n е между 1 и 10, което представлява адсорбция.



Фиг. 21. Фроиндlich изотерма за адсорбцията на етил ацетата върху активен въглен от POW+PhFR. Условия: адсорбирано количество 0.05-0.20 g в 100 ml разтвор, концентрация 0.08 N.

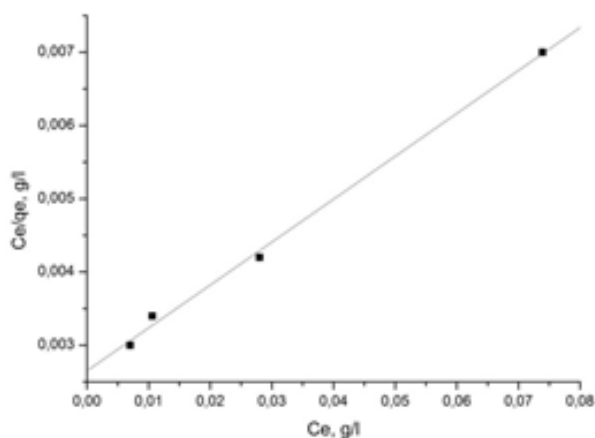
2.3.4 Лангмюир изотерма на адсорбцията на етилацетата върху Активен Въглен

Експериментите за изотермата бяха проведени при няколко концентрации: 0.04, 0.08, 0.14 и 0.16 N. На Фиг. 22 е представено адсорбцията на етилацетата адсорбиран при равновесие от единица маса от въглена q_e , и е представено като функция от равновестната концентрация, C_e . Адсорбционният капацитет беше изчислен от Лангмюировата изотерма:

$$C_e/q_e = 1/(Q_0 b) + C_e/Q_0 \quad (2)$$

Където C_e е равновестната концентрация (mg/l); q_e е адсорбираното количество етилацетат при равновесието (mg/g); и Q_0 и b са характеристичните Лангмюирови параметри свързани с максималният адсорбционен капацитет и енергията (интензивността) на адсорбцията. Моделът се използва често, за да интерпретира адсорбция от разредени разтвори. Стойността на Q_0 представлява границата на адсорбирания замърсител от разтвора, и b може да се счита като величина за енергията на адсорбция. Линейната графика на C_e/q_e спрямо C_e показва, че адсорбцията се подчинява на модела на Лангмюировата изотерма (Фиг. 22). Стойностите на Q_0 и b бяха определени от наклона и

пресечницата на графиката (таблица 5). Изотермата за всички проби се вписват много добре в Лангмюировият модел ($R= 0.98950$ за POW; $R=0.98959$ за POW+PhFR; $R=0.95703$ за СТР+FS; $R= 0.98984$ за AS и $R= 0.92565$ за SH). Стойностите за Q_0 са определени в обхват 160 -450 mg/g, зависещи от типа на активният въглен. Тези резултати показват, че количеството на адсорбирания етилацетат се увеличава с увеличаване повърхността на адсорбента и особено с увеличаване на съдържанието на мезопори.



Фиг. 22. Лангмюирова изотерма на адсорбцията на етилацетат (0.04-0.16 N) върху активен въглен от POW.

Както изглежда, ефективна адсорбция при 49 \AA е възможна за мезопорьозните активни въглени. Следователно активните въглени от смес от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола, от смес от пек и фурфурол и полиолефинов восък проявяват висок адсорбционен капацитет към етилацетата, тъй като те съдържат голямо количество мезопори. От друга страна въглените от кайсиеви костилки и слънчогледови люспи се отличават с ниско съдържание на микро и мезопори, следователно по-ниска адсорбционна активност към етилацетата.

Таблица 5. Данни за адсорбцията на етилацетата получени от Лангмюировата изотерма за активните въглени получени от полиолефинов восък (POW) , полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола (POW+PhFR), каменовъглен пек и фурфурол с H_2SO_4 (СТР+FS), кайсиеви костилки (AS) и слънчогледови люспи (SH)

Проба	Q_0 mg/g	b l/mg	R
POW	200	1.66666	0.98950
POW+PhFR	450	0.60000	0.98959
СТР+FS	250	0.03700	0.95703
AS	160	0.00157	0.98984
SH	180	0.00572	0.92565

2.3.5 Изводи

Активни въглени от различни отпадъчни материали (полимери, биомаса, въглища), получени чрез използване на термо-химична обработка и физични методи за активиране, проявяват способност да адсорбират етилацетат в различна степен в следния ред: активен въглен от смес от полиолефинов восък и фенолформалдехидна смола (450 mg/g) > активен въглен от каменовъглен пек и фурфурол (250 mg/g) > активен въглен от полиолефинов восък (200 mg/g) > активен въглен от слънчогледови люспи (180 mg/g) > активен въглен от кайсиеви костилки (160 mg/g). Адсорбционното поведение е добре описано чрез Лангмюир и Фройндлих изотермите.

Получените данни показват, че адсорбционната способност зависи от специфичната повърхност и се увеличава с увеличаване съдържанието на мезопорите. Това се дължи на размера на молекулата на етилацетата, които проникват по-лесно в мезопорите и се адсорбират в по-голяма степен там.

3. АКТИВНИ ВЪГЛЕНИ КАТО НОСИТЕЛИ НА КАТАЛИЗАТОРИ ЗА РАЗЛАГАНЕ НА МЕТАНОЛ

Интересът към разлагането на метанола е силно свързан с перспективата, метанола (включително биометанол) да се използва като лесно преносим и безопасен резервоар за съхранение на водород или синтез газ. Въпреки това една от основните задачи в този случай е подготвянето на евтини, но много активни и селективни катализатори, които да могат да отделят водорода от метанола в случай на нужда, дори при сравнително ниски температури, също така и подбор на евтини, но със силно развита порьозна структура носители на тези катализатори.

Активният въглен, като носител на катализатор има много предимства: висока повърхностна площ, добре развита порьозна структура, устойчивост на обработка с киселини или основи, стабилност при високи температури, както и възможността за възстановяване на нанесените активни метали върху него.

Повърхностните функционални групи, образувани в резултат на термична или химична обработка, влияят върху киселинно-основните свойства на повърхността на въглена и могат да се считат за потенциално активни места за адсорбция и катализ.

Порьозната структура е важен фактор за приготвянето на ефективни носители на катализатори и тя може да бъде успешно регулирана както при синтеза на въглена, така и при подбора на използваната суровина.

3.1 Манганови катализатори

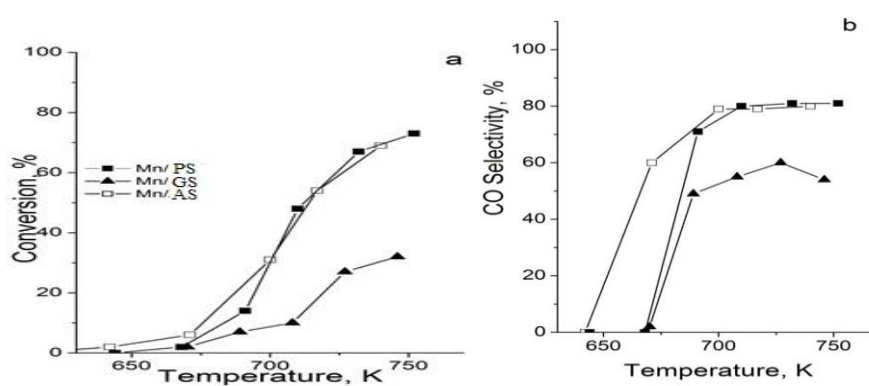
Активните въглени на основата на кайсиеви костилки (AS), гроздови семки (GS) и костилки от праскова (PS) бяха използвани за носители на манганови катализатори за разлагане на метанол (Получаването и охарактеризирането на въглените е представено в точки 1 и 2 от глава експериментална част).

- Модификация на активните въгли с манган

Активните въгли бяха модифицирани с Mn чрез импрегниране с нитратен прекурсор. 0,5 g от носителя беше поставена под вакуум при 333 K за 30 min. Импрегнирането беше извършено с манганов нитрат разтворен в 0,1 мл метанол. Разлагането на нитрата беше извършено в поток от N₂ при 773 K за 2 h. (5 K/min). Всички проби бяха заредени с 8 wt% Mn.

- Каталитичен тест

Превръщането на метанола се извършва в реактор с неподвижен слой (0.055g катализатор), в поток от Ag използван като газ носител (50 cm³ min⁻¹), при парциално налягане 1,57 kPa. Катализаторите бяха тествани в условия на температурно-програмиран режим в граници от 350-770 K с скорост на нагряване от 1 K min⁻¹.



Фиг. 23. Температурни зависимости на конверсията на метанола, върху различни модификации от активни въгли получени от костилки от праскови (PS), гроздов семки (GS) и кайсиеви костилки (AS).

На Фиг.23 са представени температурните зависимости на конверсията на метанола върху различни модификации. Катализаторите Mn/AS и Mn/PS, представят каталитична активност над 680 K, с рязко увеличаване на конверсията до 70% при 730 K. Селективността към основния продукт (CO) остава много по-висока за първия в целия температурен обхват. Мангановата модификация GS показва отместване на кривата на конверсия при високата температурна област с максимално превръщане на 20% при 730 K, което е индикатор за неговата много по-ниска каталитична активност. Въпреки това, подобно на Mn /AS, значително висока селективност към образуване на CO е регистрирана за Mn /GS. Като се има предвид N₂ физисорбция, XRD и TPR анализите, може да се заключи, че каталитичната активност се улеснява от местоположението на мангановите видове в мезопорите на активен въглен носител, като AS и PS, докато тя е силно подтискана от местоположението на активната фаза в по-трудно достъпни за реагента микропорите, както е при GS носителя. Освен това, изглежда че каталитичната селективност също се влияе от окисленото състояние на Mn и наличието на Mn³⁺ / Mn⁴⁺ йони увеличава способността за разлагането на

метанола до CO. Не е изключено тези видове да бъдат стабилизиращи чрез повърхностните киселинни групи, които доминират в AS и GS носителите.

- Изводи

Вариането на химичния състав на суровината и условията на обработка, позволи приготвянето на порест въглен с желана текстура и химическа природа на повърхността. Това ни позволи да изследваме влиянието на въглеродните характеристиките върху неговите свойства като носители на активната фаза при получаването на катализатори. Mn / AS и Mn / PS катализаторите показват каталитична активност над 680 K с рязко повишаване на конверсията до 70% при 730 K. Селективността към основния продукт CO остава много по-висока за Mn / AS във високите температурни области, докато Mn/GS показва по-ниска каталитична активност. Значително висока селективност към формирането на CO е регистрирана за Mn / AS и Mn/GS. Данните показват, че каталитична активност се благоприятства от местоположението на мангановите видове в мезопорите на AS и PS носителите. Каталитичната активност на Mn / GS силно се потиска от местоположението на активната фаза в по-малко достъпните за реагентите микропори. Оказва се, че каталитичната селективност също се влияе от окислителното състояние на Mn, както и Mn^{3+} / Mn^{4+} йоните увеличават способността за разлагане на метанола до CO.

3.2 Кобалтови катализатори

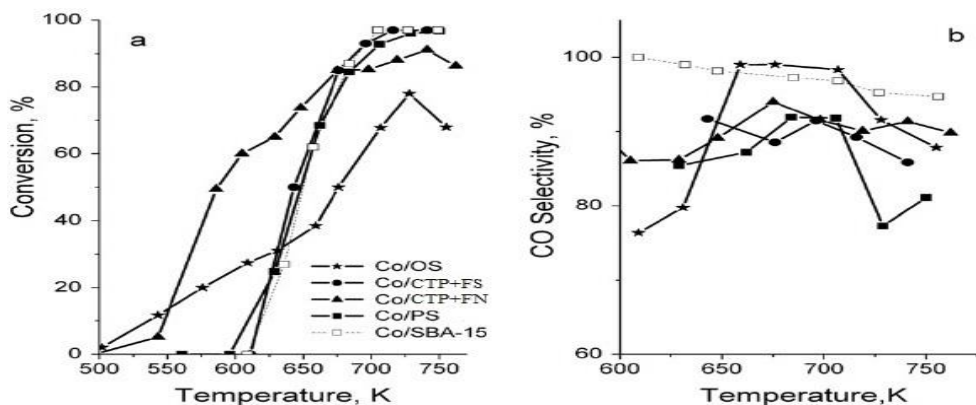
За носители на кобалтовите катализатори бяха използвани активните въглени на основата на маслинен костилки (OS), костилки от праскова (PS), от каменовъглен пек и фурфурол със сярна киселина (CTP+FS) и азотна киселина (CTP+FN), (Получаването и охарактеризирането на въглените е представено в точки 1 и 2 от глава експериментална част).

- Модификация на активните въглени с кобалт

Активните въглени бяха модифицирани с Co чрез импрегниране с воден разтвор на кобалтов нитрат. Нитратното разлагане беше извършено чрез нагряване при 773 K за 6 h в поток от азот. Металното съдържание във всички проби е около 8 wt%, определено чрез атомна адсорбционна спектроскопия. Модифицираните с Co проби бяха обозначени съответно като Co/OSC, Co/PS, Co/CTP+FS и Co/CTP+FN.

- Каталитичен тест

Разлагането на метанола беше извършено в реактор при атмосферно налягане. Катализаторите бяха тествани в условия на температурно-програмиран режим в граници от 350-770 K с скорост на нагряване от 1 K min^{-1} .



Фиг. 24. Температурни зависимости на конверсията на метанола (а) и селективността към CO (b), върху различни модификации от активни въглени получени от маслинени костилки (OS), костилки от праскова (PS), от каменовъглен пек и фурфурол със сярна киселина (СТР+FS) и азотна киселина (СТР+FN).

На Фиг. 24 (а) е показана температурната зависимост на метанолното разлагане върху различните кобалтови модификации. CO е определен като основния въглерод съдържащ продукт и селективността към CO е показана на фиг. 24 (b).

CH₄ и CO₂ са също регистрирани като странични продукти. Кривата на конверсия за Co/СТР+FN е около 100 K изместена към по-ниска температура в сравнение с другите катализатори, като ясно се посочва най-високата активност в разлагането на метанол, в съчетание с около 90% селективност до CO. Co/OS също проявява каталитична активност в същата ниска температура област, но е относително по-ниска от CO/СТР+FN. И двата въглена се отличават със значително по-високо количество на ПМЦ-ве и кислородни функционалности. Този факт играе важна роля за каталитичната активност на пробите. Наличието на кислород- съдържащи групи върху активния въглен улеснява формирането на Co съдържаща активна фаза, която разгражда метанола при относително ниски температури. Въпреки това, положението на кобалтовата фаза в мезопорите на носителя осигурява по-висока каталитична активност за Co/СТР+FN и точно обратното, преобладаващите кобалтови видове в микропорите на OS пречи на тяхното участие в каталитичен процес. Това добре се вижда не само от по-гладкия профил на кривата на конверсия за тази проба, но и с появата на максимум при нея. Кривите на конверсия за Co/PS и CO/СТР+FS са сходни. Те са много по-стръмни и изместени към по-високите температури, в сравнение с другите две модификации. Очевидно е, че преобладаващото наличие на кобалтово оксидна фаза, произволно разпределена в микро- и мезопори на тези въглеродни носители, улеснява каталитичната активност и стабилност, но при относително високи температури. Като се има предвид физикохимичните характеристики на тези проби, може да се предположи, че функционалности на повърхността на активните въглени не оказват доминиращо влияние върху

формирането на кобалтовата фаза и нейната каталитична активност, обаче е доказана важната роля на текстурните характеристики на въглеродните носители.

- Изводи

Синтетичният активен въглен (СТР+FN), получен чрез термохимична обработка на смес от каменовъглен пек и фурфурол с HNO_3 , се характеризира с относително високо съдържание на мезопори, което улеснява отлагането на активна кобалтова фаза. Подобно получения активен въглен, но с използването на H_2SO_4 , води до образуването на силно неподредена въглеродна структура. обработването на този материал над 1447 К (СТР+FS) напълно освобождава повърхностните функционални групи и благоприятства образуването на силно дисперсни и относително високо активни кобалтови частици. Активният въглен получен от костилки от праскова (PS), след допълнителната модификация с кобалт, проявява ниска термична стабилност в редуциционна атмосфера над 700 К. Активният въглен, получен от костилки от маслини (OS), демонстрира изключително високо количество повърхностни функционални групи и предимно микропорозна структура, която спомага за формирането на силно диспергираните кобалтови видове, разположени предимно в микропорите. Това ги прави по-малко достъпни за молекулите на реагента и като резултат намалява тяхната каталитична активност. Въпреки важната роля на въглеродните парамагнитни центрове и кислородните функционалности върху каталитичната активност на кобалтовите модификации, особено при ниска температура, доминиращ ефект оказват текстуралните характеристики на въглените носители.

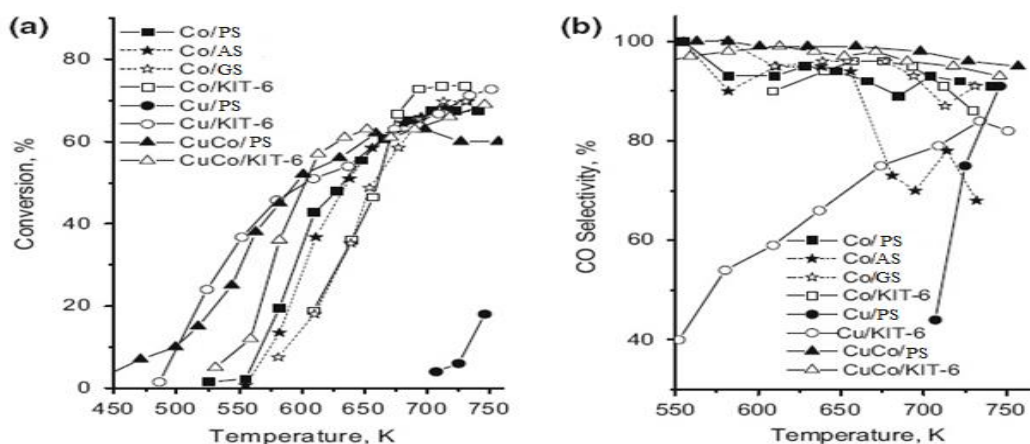
3.3 Медни и Кобалтови катализатори

За носители на медни и кобалтови катализатори бяха използвани въглените получени от костилки от праскови (PS), кайсиеви костилки (AS) и гроздови семки (GS).

- Модификация на активните въглени с Cu и Co

Активните въглени бяха модифицирани с Cu и Co (6 wt%) чрез импрегниране с разтвор на $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ разтворени в метанол. Би- компонентни медни и кобалтови проби (1:1) на основата на PS бяха получени чрез импрегниране на носителя със смес съответно на нитратен прекурсор. Разлагането на нитрата беше извършено в поток от N_2 при 773 К за 2 h. (5 K/min). Получените моно и би- компонентни проби бяха обозначени като Cu/S, Co/S и CuCo/S, където S е типа на носителя (PS, AS, GS).

- Каталитичен тест



Фиг.25. Конверсия на метанол (а) и селективност към СО (b)

Температурните зависимости на разлагането на метанола върху различните модификации са представени на Фиг. 25 а. Основният регистриран въглерод- съдържащ продукт от разграждането е СО и неговата селективност, която е пряко свързана със способността на метанола, да освобождава водород е показана на Фиг. 25 b. Метан и СО₂ в различно съотношение са също регистрирани като странични продукти. Всички кобалтови модификации представят каталитична активност и висока селективност към СО над 550 К. Кривите на конверсия за Co/PS и Co/AS са леко изместени към по-ниските температури, което показва по-висока активност спрямо Cu/GS. Медните модификации на всички активени въглени представят подобна и много ниска каталитична активност с висока склонност за деактивиране (само за избрани АС медни модификации са представени на Фиг. 25). Всички медни модификации разлагат метанола със сравнително ниска селективност към СО. Бикомпонентната система CuCo/PS проявява по-добра каталитична активност, придружена с висока селективност към СО в сравнение с двете моно-компонентни модификации на PS. Формирането на активна фаза на моно- и двукомпонентните медни и кобалтови катализатори е силно контролирана от особеностите на носителя. Активният въглен допринася за формирането на частично редуцирани и силно диспергирани кобалтови видове, които притежават относително висока каталитична активност и селективност спрямо разлагането на метанола до Н₂ и СО. По-високата мезопорьозност в АВ, която беше постигната използвайки костилки от праскова като прекурсор и двестепенен процес на получаване (карбонизация и активация), усигорява случайното разпределение на активната фаза в порьозната структура, което гарантира по-висока каталитична активност. Тези характеристики могат да бъдат промотирани от наличието на различни функционални групи на повърхността на въглена. По-висока основна повърхност на PS подпомага стабилизирането на финно дисперсни и високо активни кобалтови частици не само в микропорите, но също и в по-достъпните мезопори на носителя. Въпреки това, текстурата и повърхностните характеристики на активния въглен носител слабо влияят върху каталитичното поведение на техните

медни модификации. Наблюдаваната значително ниска каталитична активност за всички тези материали е свързана с по-лесната редукция и агломерация на медните видове дори повреме на модифициращата процедура. В случаите при би-компонентните материали, редукционната способност на активния въглен носител затруднява формирането на шпинелна CuCo_2O_4 фаза, но усигорява формирането на смес от финно дисперсни и високо активни и селективни в разлагането на метанола Cu_2O и CoO наночастици.

- Изводи

Свойствата на носителите силно влияят върху формирането на активна фаза в моно и би-компонентните медни и кобалтови модификации при получаването на катализатори. Активният въглен допринася за формирането на частично редуцирани високо дисперсни кобалтови видове, които притежават сравнително висока каталитична активност и селективност в разграждането на метанола до H_2 и CO . Каталитичната активност за тези материали е улеснена за АС с по- висока мезопорьозност и ниско съдържание на повърхностни групи. Текстураалните и повърхностните характеристики на активния въглен леко повлияват върху каталитичното поведение на моно-компонентните медни модификации. Наблюдаваната значително ниска каталитична активност за тези материали е свързана с по-лесната редукция и агломерация на медните частици не само повреме на модифициращата процедура, но също така и от влиянието на реакционната среда. Редукционните свойства на активния въглен носител затрудняват формирането на шпинел CuCo_2O_4 фаза в би-компонентните материали, но осигурява формирането на смес от финнодисперсни и високо активни при сравнително ниска температура и селективност в метанолното разлагане Cu_2O и CoO наночастици.

3.4 Железни катализатори

Активни въглени на основата на кайсиеви костилки (AS), гроздови семки (GS), костилки от праскова (PS), и маслинени костилки (OS) бяха използвани за носители на железни катализатори.

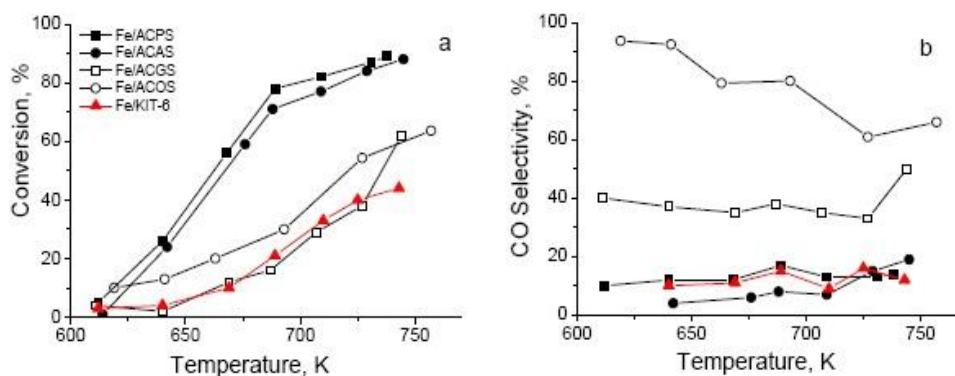
- Модификация на активните въглени с Fe

Активните въглени бяха модифицирани с Fe (6 wt%) чрез импрегниране с разтвор на $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ разтворени в метанол. Разлагането на нитрата беше извършено в поток от N_2 при 773 K за 2 h. (5 K/min). Получените проби бяха обозначени като Fe/S, където S е типа на носителя (PS, AS, GS, OS).

- Каталитичен тест

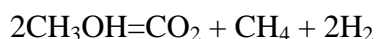
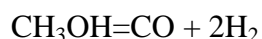
Превръщането на метанолът се извършва в реактор с неподвижен слой (0.055 g катализатор), в поток от Ag използван като газ носител ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), при парциално налягане 1.57 kPa.

Катализаторите бяха тествани в условия на температурно-програмиран режим в граници от 350-770 К с скорост на нагриване от 1 K min⁻¹.



Фиг.26. Температурни зависимости на конверсията на метанола (a) и селективността към CO (b), за различните живачни модификации

На Фиг.26 са представени температурните зависимости на метанолното разлагане за различните железни модификации в обхват 600-700 К. Определените въглерод-съдържащи продукти от разлагането на метанола са CO, CH₄ и CO₂.



Селективността на CO, изчислена въз основа въглеродния баланс е представена на Фиг. 26 b. Въпреки различията в началното състояние, железни модификации на PS и AS притежават подобно каталитично поведение. И двата материала проявяват 50% конверсия при 662-665 К и под 20% селективност към CO в целия изследван температурен интервал.

Активните въглени, получени от костилки от праскови (PS) и кайсии (AS), се характеризират с най- висока специфична повърхност и обем на микро и мезопорите. Това дава възможност за отлагане на финно диспергирани магнитни частици, които в голяма степен се разполагат в мезопорите на носителя, и не се повлияват от количеството на повърхностните карбонилни и хидроксилни групи. Активните въглени получени от костилки от маслина (OS) и от гроздови семки (GS) притежават по- ниска специфична повърхност и относително малък обем на порите, което води до отлагането на големи железни частици върху външната повърхност (OS) и частично блокиране на активната фаза в микропорите (GS). Като резултат катализаторите са със сравнително ниска каталитична активност, с висока селективност към формирането на CO.

- Изводи

Органични отпадъци могат да бъдат използвани за получаване на синтетичен активен въглен, чиито текстурални характеристики и количество на повърхностни функционални групи могат да

бъдат регулирани чрез прилагане на едностепенен или двустепенен пиролиз с водна пара. Текстуричните характеристики и функционалните групи влияят върху отлагането на желязна фаза върху носителя. Финалният фазов състав и свързаните с това каталитична активност и селективност на тези материали вероятно са резултат от сложни трансформации на активната фаза с активният въглен.

Активният въглен с относително добре развита мезопорьозност спомага за формирането на стабилна в реакционна среда силно дисперсна магнитна фаза, която осигурява висока каталитична активност, но сравнително ниска селективност към СО. По-слабо развитата мезопорьозност улеснява отлагането на големи магнитни частици върху външната повърхност и образуването на по-малко достъпни частици, блокирани в микропорите. Каталитичното поведение на желязните модификации на активен въглен е тясно свързано с познанията за връзката между прекурсора, текстуралните характеристики, повърхносните групи на носителя и фазовите превръщания, който възникват в реакционната среда.

4. ИЗВОДИ

- Разработен е метод за получаване на синтетични активни въглени, от продукти на пиролитичната обработка на биомаса и производството на полимери. Методът се основава на поликондензация и полимеризация на суровината чрез термохимична обработка с конц. H_2SO_4 и карбонизация на полимеризата, след което карбонизатът е подложен на активация с водна пара и окисление с въздух. Установено е, че киселината изпълнява не само ролята на окислител, но и на катализатор на реакциите на поликондензация. Установено е, че само малка част от нея се включва в структурата на крайния продукт.
- Установено е, че активацията с водна пара води предимно до формиране на повърхностни оксиди с алкален характер, което определя алкалната реакция на получения въглен във водна суспензия. Противоположно влияние има термоокислителната обработка с въздух, която води до формиране на значително количество повърхностни оксиди, предимно с кисел характер (карбоксилни групи, карбоксилни групи от лактонен тип, фенолни хидроксиди, карбонилни групи). В резултат, полученият въглен има подчертано кисел характер във водна суспензия.
- Установено е, че освен начина на обработка на суровината, важно значение за физикохимичните свойства на получения въглен, има и нейния химичен състав. Показано е, че чрез вариране състава на суровината може съществено да се влияе върху важни характеристики на крайния продукт като обем на порите, разпределението им по размер, големината на повърхността и др.
- Разработеният метод е част от схема за ефективно оползотворяване на биомаса и полимерни отпадъци, която включва получаване на активен въглен, течни продукти и газ от биомасата, като течните продукти се използват за получаване на въглеродни адсорбенти без минерални примеси, а газът за енергийни нужди.
- Показана е възможността за приложение на получените въглеродни адсорбенти за извличане на органични вещества и метални йони от водни разтвори. Определена е връзката между физикохимичните свойства на въглените и адсорбционния им капацитет спрямо изследваните замърсители. Изследванията позволяват да се определи оптималния състав на изходния материал и условията на обработка, за получаване на въглеродни адсорбенти, подходящи за премахване на определен замърсител от отпадни и питейни води.
- Установено е, че рН на разтвора и броя и химичният характер на повърхностните оксиди влияе на адсорбцията на замърсителите.
- Показана е възможността за приложение на получените активни въглени като носители на катализатори за разлагане на метанол. Определена е връзката между свойствата на въглените и активността и селективността на получените катализатори.

ПРИНОСИ

- Разработен е оригинален метод за получаване на синтетични въглеродни адсорбенти от отпадни продукти от преработката на въглища, биомаса и производството на полимери (полиолефинов восък, фенолформалдехидна смола, каменовъглен пек и фурфурол), който позволява чрез вариране състава на прекурсора и условията на получаване, да се влияе върху характеристиките на крайния продукт. Това открива възможност за получаване на активни въглени със зададени свойства в зависимост от тяхното предназначение.
- Намерен е способ за ефективно оползотворяване на продукти от преработката на отпадни и странични продукти от различни производства, като се използват в качеството на суровини за получаването на синтетични адсорбенти, с много ниско съдържание на минерални примеси, отличаващи се с висока адсорбционна способност спрямо някои замърсители на отпадни и питейни води, което определя тяхната приложимост в селищни и битови пречиствателни станции. В това се състои приноса на дисертационната работа към опазването и възстановяването на околната среда.
- Показана е възможността получените синтетични активни въглени да бъдат успешно използвани като носители на активната фаза при получаването на катализатори на разпадането на метанол.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1:

Научни публикации, включени в дисертационния труд:

1. I. Racheva, B. Tsyntsarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, B. Nagel, S. Pusz, U. Szeluga, *Conversion of polyolefin wax to carbon adsorbents by thermo oxidation treatment*, **Bulgarian Chemical Communications**, **46 (2014) 129-133**.
2. I.Stoycheva, B. Tsyntsarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, B. Nagel, U. Szeluga, *Uptake of ethyl acetate from ethyl acetate-water mixture by activated carbon from biomass and polymer wastes*, **Nanoscience and nanotechnology**, **15 (2015) 29-32**.
3. I.Stoycheva, T. Tsoncheva, B. Tsyntsarski, R. Ivanova, I. Spassova, *Porous carbons based catalysts for obtaining of hydrogen by methanol degradation*, **15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2015, 18-24 June 2015, Albena, Bulgaria, Section "Renewable Energy Sources and Clean Technologies"**, pp. 393-400.
4. B. Tsyntsarski, S. Pusz, B. Kumanek, I. Stoycheva, U. Szeluga, *Porous carbon materials from polyethylene wax- production and properties*, **15th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2015, 18-24 June 2015, Albena, Bulgaria, Section "Micro and Nano Technologies"**, vol. I, pp. 157-164.
5. B. Tsyntsarski, I. Stoycheva, T. Tsoncheva, I. Genova, M. Dimitrov, B. Petrova, D. Paneva, Z. Cherkezova-Zheleva, T. Budinova, H. Kolev, A. Gomis- Berenguer, C.O. Ania, I. Mitov, N. Petrov, *Activated carbons from waste biomass and low rank coals as catalyst supports for hydrogen production by methanol decomposition*, **Fuel Processing Technology**, **137 (2015) 139-147**.
6. T. Tsoncheva, N. Velinov, R. Ivanova, I. Stoycheva, B. Tsyntsarski, I. Spassova, D. Paneva, G. Issa, D. Kovacheva, I. Genova, I. Mitov, N. Petrov, *Formation of catalytic active sites in iron modified activated carbons from agriculture residues*, **Microporous and Mesoporous Materials**, **217 (2015) 87-95**.
7. T. Tsoncheva, I. Genova, I. Stoycheva, I. Spassova, R. Ivanova, B. Tsyntsarski, G. Issa, D. Kovacheva, N. Petrov, *Activated carbon from waste biomass as catalyst support: formation of active phase in copper and cobalt catalysts for methanol decomposition*, **Journal Porous Materials**, **22 (2015) 1127-1136**.
8. I.Stoycheva, B. Tsyntsarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, *New carbon adsorbent from polymer waste for effective removal of mercury from water*, **Desalination and water treatment**, **57 (2016) 15435-15444**.
9. I. Stoycheva, B. Petrova, B. Tsyntsarski, T. Budinova, N. Petrov, B. Nagel, U. Szeluga, S. Pusz, S. Chajkowska, B. Trzebicka *Removal of mercury from contaminated water by activated carbon, produced from waste coal and biomass material*, **Bulgarian Chemical Communications**, **2016 (in press)**.
10. I. Stoycheva, B. Tsyntsarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, *Adsorption of ethyl acetate from water by nanoporous carbon prepared from waste materials*, **Water Air and Soil Pollution**, **2016 (in press)**.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2:

Забелязани цитати:

1. B. Tsyntsarski, I. Stoycheva, T. Tsoncheva, I. Genova, M. Dimitrov, B. Petrova, D. Paneva, Z. Cherkezova-Zheleva, T. Budinova, H. Kolev, A. Gomis- Berenguer, C.O. Ania, I. Mitov, N. Petrov, *Activated carbons from waste biomass and low rank coals as catalyst supports for hydrogen production by methanol decomposition*, **Fuel Processing Technology**, **137 (2015) 139-147**. (4 цитата):

✓ B. Meryemoglu, S. Irmak, A. Hasanoglu, *Production of activated carbon materials from kenaf biomass to be used as catalyst support in aqueous-phase reforming process (Article)*, **Fuel Processing Technology**, **151 (2016) 59-63**

✓ G. Pankina, P. Chernavskii, V. Lunin, *A new hydrocarbon material based on seabuckthorn (*Hippophae rhamnoides*) sawdust: A structural promoter of cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis*, **Russian Journal of Physical Chemistry A**, September 2016, Volume 90, Issue 9, pp **1743–1748**

✓ Da-Wei Zha, Liang-Fang Li, Yun-Xiang Pan, Jian-Bo He, *Coconut shell carbon nanosheets facilitating electron transfer for highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production from water*, **International Journal of Hydrogen Energy**, Available online **13 August 2016**

✓ Xinrong Liu, Ming Zhanga, Danni Yu, Tao Li, Meng Wan, Han Zhu, Mingliang Du, Juming Yao, *Functional materials from nature: honeycomb-like carbon nanosheets derived from silk cocoon as excellent electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*, **Electrochimica Acta**, **215 (2016) 223–230**.

2. Tanya Tsoncheva, Nikolay Velinov, Radostina Ivanova, Ivanka Stoycheva, Boyko Tsyntsarski, Ivanka Spassova, Daniela Paneva, Gloria Issa, Daniela Kovacheva, Izabela Genova, Ivan Mitov, Narzislav Petrov, *Formation of catalytic active sites in iron modified activated carbons from agriculture residues*, **Microporous and Mesoporous Materials**, **217 (2015) 87-95**.

(1 цитат):

✓ Costarrosa Morales, Laureano, *Sistemas catalíticos de carácter básico en procesos de interés industrial enmarcados en la química verde*, **PhD thesis, 2016, Universidad de Córdoba, Spain**.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3:

Изнесени доклади и участия в научни конференции в страната и чужбина

1. I. Racheva, B. Tzyntsarski, T. Budinova, *Preparation and characterization of carbon adsorbents from polymer and biomass wastes*, **XI poster session for young scientists, doctoral and full – time students, 22 Май 2014, ХТМУ- София.**
2. I.Stoycheva, B. Tsyntsarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, B. Nagel, U. Szegula, *Adsorption of ethyl acetate from waste water by activate carbons from biomass, coal and polymers*, **16th International Workshop on Nanoscience and Nanotechnology, 7 - 8 November 2014, Технически университет-София.**
3. I.Stoycheva, B. Petrova, B. Tsyntsarski, T. Budinova, N. Petrov, B. Nagel, U. Szeluga, S. Pusz, S. Chajkowska, B. Trzebicka, *Removal of mercury from contaminated water by activated carbon, produced from waste coal and biomass material*, **Юбилейна конференция 125 години математика и природни науки в СУ "Св. Климент Охридски" , 4 - 8 Декември 2014, София, Bulgaria**
4. I.Stoycheva, B.Tzyntarski, B.Petrova, T.Budinova, N.Petrov, *Adsorption of ethyl acetate from different activated carbons*, **XII poster session for young scientists, doctoral and full – time students, 20 May 2015, НТМУ- Sofia, Bulgaria.**
5. B. Tsyntsarski, S. Pusz, B. Kumanek, I. Stoycheva, U. Szeluga, *Porous carbon materials from polyethylene wax- production and properties*, **SGEM, 18- 24 June 2015, Albena, Bulgaria**
6. I. Stoycheva, B. Tsyntsarski, B. Petrova, T. Tsoncheva, T.Budinova, N. Petrov, *Effect of the chemical composition of agricultural wastes on their behaviour during thermal treatment*, **2nd International Conference on Natural Products Utilization: From Plants to Pharmacy Shelf, 14-17 October 2015 Plovdiv, Bulgaria**
7. N. Petrov, M. Ferhat Yardim, T. Budinova, I. Stoycheva, B. Petrova, B.Tsyntsarski, M. Mladenov, A. Stoyanova, E Grigorova, *Porous carbon from various precursors for different energy applications*, **1st Carbon Conference, 12-13 March 2015, Istanbul, Turkey.**
8. I. Stoycheva, B. Tsyntsarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, *Obtaining and different application of activated carbon from polymer waste*, **XIV Национална конференция по химия за студенти и докторанти, 20-22 Май 2015, СУ „ Св. Климент Охридски”, София, България.**
9. I. Stoycheva, T. Tsoncheva, B. Tsyntsarski, R. Ivanova, I.Spassova, *Porous carbons based catalysts for obtaining of hydrogen by methanol degradation*, **SGEM, 18-24 June 2015, Albena, Bulgaria.**
10. M. Ferhat Yardim, B. Tsyntsarski, T. Tsoncheva, I. Stoycheva, R. Ivanova, B. Petrova, M. Dimitrov, G. Issa, T. Budinova, N. Petrov, *Integrated scheme for removal and decomposition of organic pollutants from water and air on the base of effective carbon adsorbents and catalysts*, **Annual World Conference on Carbon - CARBON 2015 „Innovation with Carbon Materials”, July 12-17, 2015, Dresden, Germany.**