

## **СТАНОВИЩЕ**

от проф. д-р инж. Люцкан Атанасов Люцканов

за дисертационен труд на инж. Елена Кирилова Кирилова

### **“АДСОРБЦИОННИ КАПАЦИТЕТИ И ФИЗИКО-ХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА МИКРОПОРЕСТИ АДСОРБЕНТИ”**

за присъждане на образователната степен “доктор” с

Научни ръководители: проф. д-р Иван Пенчев и доц. д-р Евгени Симеонов

Научен консултант: Chargé de recherche Farida Lamari

Съгласно писмо № НД-20-184/03.04.2013г. като член на научното жури за провеждане на защита на дисертация представям становището си.

Изследването на процесите на адсорбция в микропорести адсорбенти представлява много голям интерес, особено с цел съхраняване на водород и метан, използвани, като гориво на различни превозни средства. Това е наложително, както от екологична гледна точка, а така също, водорода се явява възстановяем енергиен източник. Охарактеризирането на физико-химичните свойства на адсорбентите е много важно при описването на процеса, оглед повишаване на ефикасността на адсорбция и практическото им приложение.

Въведението дава добра представа за дисертацията. Обикновено целите се извеждат от литературния обзор, но тук възприетия подход е правилен, тъй като се касае за инструментални изследвания. Обзора е структуриран много правилно и дава представа за това, че докторантката е добре запозната с литературата. Цитираните 95 статии и като изключим задължителната класика в жанра повечето са от последните години. Считам в него има допуснати някои слабости и неточности:

стр. 13 Частиците, намиращи се на повърхността или в близост до нея – би трявало да се каже атомите(молекулите) на повърхността. Частици се счита, че те са нещо отделно!

стр. 15 В същото време в макропорите и на повърхността на зърното на адсорбента вероятността да възникне адсорбция е значително по-малка. Сигурна ли се в това твърдение?

стр. 20 След изречението: Вандерваалсовите връзки много често са представени от двойния потенциал на Lennard-Jones ( $\phi_{D+R}$ ) [5]. е пропуснато да се спомене Фиг.1.3

стр. 20 Какво разбирате под: «процесът се лимитира от полимолекулярната адсорбция»?

стр. 29 Фиг.1.7 : Сравнение на изотерма на адсорбция с плътността. Обяснете този израз или кажете как трябва да се формулира?

стр. 29 Уравненията (1.3.1) и (1.3.2) изотерма на Freundlich са обясни неточно и неясно . Обясните подробно какво представляват тези уравнения?

стр. 32 предположението **на** енергетична нееднородност. Не трябва ли **на** да се чете **ЗА**?

## **ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ТЕХНИКИ И ПРОЦЕДУРИ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ**

Таблетирани са използваните адсорбенти и са получени стабилни компактни форми от цилиндри и таблети. Памучни влакна като слепващ агент не са удачни и е подходящо да се използва някакъв биндер – тефлонови сажди например. Направени са електронно микроскопски изследвания и на трите използвани адсорбента. При зеолит 13X е установено намаляване на размера на кристалите му с 30-40%, което е довело до промяна в размера на порите.

Определено е електричното съпротивление на адсорбентите, но не ми е ясно на какво основание това води до твърдението, че ако в структурата на активния въглен бъдат вградени метали, ще се постигне максимален резултат при процеса на адсорбция което ще осигури възможност за комбиниране на физическа адсорбция с хемисорбция!

Доказва се, че вътрешната повърхност и обема на порите на работните образци намалява в процеса на таблетиране и то толкова повече, колкото по високо налягане е приложено т.е. установено е запушване на част от порите на адсорбентите. Установената голямата специфична повърхност и добре развитата пореста структура на активния въглен AC35 и IRH3 и те са подходящи за съхранение на газове.

Използвани са два различни метода за адсорбция на газове. Единият от тях е нов и се предлага за първи път в настоящата дисертация. С помощта на този метод се изследва адсорбцията при стайна температура и високи налягания на водород, етен, въглероден диоксид и азот.

Измерен е адсорбционният капацитет на активния въглен IRH3 за суперкритичните газове  $H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO_2$  и  $N_2$  при стайна температура и налягане от 0 до 700 бара. Получените изотерми показват, че те са разположени в областта преди

инфлексната точка на равновесната крива, като при тези условия  $H_2$  е суперкритичен, докато  $CO_2$  и  $C_2H_4$  са в субкритично състояние.

Електронно микроскопски е установено, че процесът на адсорбция при високи налягания оказва влияние върху вътрешната структурата на адсорбента, а от там и върху адсорбционните му свойства, която до голяма степен определя съотношението на силите (привличане-отблъскване) действащи на адсорбираните молекули и възможността на последните за проникване в обема на твърдото тяло. С промяната на вътрешната структура на адсорбента ще се промени и видът на изотермата.

Представена е динамиката на процеса на адсорбция на водород върху активен въглен AC35 при ниски и средни налягания и стайна температура. Сравнени са температурните профили, получени в микро-резервоар, при наличие на адсорбент и в отсъствие на адсорбент, както и топлинните ефекти се дължащи се на адсорбцията.

Получените резултати дават основание адсорбцията да е добра алтернатива по отношение на съхранението на водород. Капацитета на използванието в настоящия момент активни въглени са все още недостатъчни, за да се осигури необходимия пробег на автомобил без презареждане.

Към тази част на дисертацията имам следните забележки:

стр. 54 в уравнение (2.1.1) **T0** би трябвяло да бъде **T<sub>0</sub>**

стр. 56 Твердите, че **масата на резервоара е 25.5g**. По мои сметки масата е **2400-2450гр**. За какво става дума? Аналогично на стр. 59 **Масата на клетката, капиляра и вентила е 14.8g**. По мои сметки **3028гр.???**

стр. 61-62 **Описаният експеримент е при 20°C при адсорбция на CO<sub>2</sub>, Максималното.....** Върху какво се адсорбира? Така показаните фигури **Фиг.2.10 и Фиг.2.11** нямат точно дефиниран информационен характер!

стр. 66 **Фиг.2.19** : Везна Mettler Toledo Картинката е излишна!

стр. 80 **Табл.2.6** Нарича се **Квадруполен момент**, а не **Квадриполен момент**

стр. 81 **С въздуха, водородът може да бъде експлозивен,...** Водородът не е експлозивен, а е взривоопасен.

стр. 83 **връзките на Колумб... Законът е на Кулон:** Силата на взаимодействие между два точкови заряда е обратнопропорционална на квадрата на разстоянието между тях и правопропорционална на произведението от големината на техните заряди, ако става дума за същия закон, може да има друг закон?

стр. 91 Фиг. 3.7. Използвани са машаби 10000x и 2000x. Би трябвало да се напише обратно или това да е означено на самата фигура!

стр. 97 Табл.3.3 и Табл.3.4 Съпротивление, mV – това не е съпротивление!

стр. 99 Йонометрична глава, тета, Фи, кси, 2тета (текстури); Обясните какво представляват отделните понятия упоменати, като характеристики на йонометричната глава?

стр. 101 Обясните защо зеолит 13X - SHP325H, таблетиран при най-високо налягане ( $P=1200$  бара) има най-голям е профилът 6000 ?

стр. 103 Табл.3.6 Първия ред - Реда с образците е написан небрежно! Може да се получи погрешна информация. ; пак там Според Mouard [6] е открит прост активен въглен... Въглена е създаден, активиран, синтезиран, но не съществува в природата за да бъде открит!

стр. 104 Фиг.3.21 : Разпределение на размера на порите в случай на активен въглен AC35 и IRH3. Наистина ли разпределението на порите на двата образца е абсолютно еднакво на практика това е невъзможно имайки предвид гореизброените характеристики на образците?

стр. 112 Всичко това говори, че  $\text{CO}_2$  не е подходящ като адсорбент за съхранение на газове.  $\text{CO}_2$  може ли да съхранява газове изобщо?

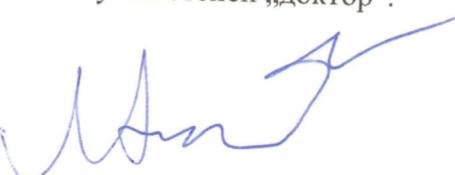
стр. 114 Табл.3.8 Първия ред за да е ясно показателите(величините) се изписват с думи!

Фигурите от втора глава нататък на хартиеното копие би трябвало да са в размер така че да могат да се ползват. Добре, че имах материала в електронен вид!

Независимо от направените забележки считам, че дисертационния труд е на високо ниво. Резултатите от дисертацията са публикувани: 2 в списание с импакт фактор, едната от които под печат; 3 в български списания с редактор, както и 4 доклада на международни форуми. Автореферата отразява напълно основните изследвания описани в дисертацията.

Давайки положителна оценка на дисертационния труд подкрепям присъждането на инж. Елена Кирилова Кирилова на образователната и научна степен „доктор”.

19 Април 2013 г.



prof. д-р инж. Л. Люцканов