

Катализ за опазване на околната среда и фотокатализ

Александър Елияс, Веселин Илиев, Славчо Раковски

Catalysis for protection of the environment and photocatalysis: *At the background of modern state-of-the-art of the catalytic science in the field of environmental protection, considering heterogeneous catalytic hydro-treatment and hydro-purification processes in oil refineries, the achievements of the Institute of Catalysis at the Bulgarian Academy of Sciences are briefly mentioned. IC-BAS has developed, tested under laboratory conditions and in pilot plant and patented catalysts for gasoline purification from mercaptans and industrial wastewaters decontamination from sulfide ions.*

Further special emphasis is laid on photocatalysis, explaining the basic terms and concepts in this field. IC-BAS has developed $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ photocatalyst, which is applied in the SKR-1 photocatalytic air-purifier, designed and constructed at the institute. The purifier is intended for closed premises of volume up to 40 m^3 , achieving neutralization of cigarette smoke by means of 6-fold circulation of the polluted air through the photocatalytic coating within 1 hour of operation.

Key words: environmental protection, hydrotreatment, photocatalysis, air purifier

ВЪВЕДЕНИЕ

Институтът по катализ, БАН, участва в Националната академична мрежа на БАН и в работните срещи на Регионалните академични центрове (РАЦ) със свои представители, както и в научните конференции, организирани от РАЦ. Настоящият труд предава съдържанието на пленарния доклад, изнесен от доц. А. Елияс на 31.10.2014 във Филиал Разград на Русенския университет „Ангел Кънчев“ пред участниците в Научната конференция с международно участие „Традиции и иновации в химичните, хранителните и биотехнологиите“, посветена на 145-годишнината на БАН, 70-годишнината на СУБ и Деня на народните будители.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Изследователски направления

В ИК-БАН се провеждат изследвания по две главни направления: катализатори за получаване на горива и катализатори за почистване и опазване на околната среда. В редица случаи има взаимно преплитане на тези два аспекта в изследванията. Например модерната тематика за получаване на водородно гориво за горивни елементи с цел производство на електроенергия е каталитичен процес, който можем да отнесем към енергетиката. Същевременно, обаче, този каталитичен процес има два екологични аспекта – H_2 изгаря с образуването на безвреден продукт (водни пари), за разлика от въглеводородните горива, които дават токсичен газ CO и парников газ CO_2 . Освен това H_2 се получава чрез каталитична редукция на H_2O с CO още при самото получаване на горивото се обезврежда токсичен газ CO .

Втори пример е каталитичната очистка на бензин и други горива от серни съединения, които при изгаряне в двигателя дават серен диоксид, предизвикващ корозия на двигателя. Когато автомобилът е снабден с каталитичен неутрализатор SO_2 се явява най-силната каталитична отрова, дезактивираща бързо катализатора, а при изхвърляне на SO_2 в атмосферата възниква проблемът с киселинните дъждове.

Трети пример е фотокатализът – предназначението на фотокаталитичните процеси е да очисти отпадни води и замърсен въздух, но при комбинирането на процеса като електрофотокатализ може да се получава екологично чистото водородно гориво. Както става ясно тематичното преплитане често не позволява ясно разчленяване на изследванията и причисляването им към отрасъл енергетика или отрасъл екология.

Каталитична очистка на нефтени фракции и петролни продукти

Предварителната каталитична хидроочистка (под действието на водород) на нефтени фракции и петролни продукти преди тяхната употреба цели

неутрализирането на екологично вредни съединения като NO_x , SO_2 , H_2S и CO , отделяни в околната среда като вредни емисии. Разработени са редица каталитични процеси, понижаващи съдържанието на сяра-, азот- и хлор-съдържащи съединения в горивата, получавани от различни нефтени фракции. Основните каталитични процеси на хидроочистка са хидродесулфуриране (ХДС), хидроденитрогениране (ХДН), хидрогенирането на арили (ХИД), хидродеметалиране (ХДМ), хидродехлориране (ХДХ), както и Мерокс процес.

В тази класация на първо място е поставен процесът ХДС, тъй като съдържанието на сяра-съдържащите съединения в нефтените фракции (1-2%) е 10-кратно по-голямо от съдържанието на азот-съдържащи съединения (0.1-0.2%). На последно място, но не най-маловажен, е Мерокс процесът (окисление на меркаптани) на фирмата UOP (Universal Oil Products) предвид на обстоятелството, че при този процес меркаптаните се окисляват до дисулфиди, които остават в горивото т.е. само се премахва неприятния мирис на горивото, но сярата остава в него. Съществуват строги норми в промишлено-развитите страни относно съдържанието на сяра, азот, хлор и други халогенни елементи в горивата и в другите нефтопродукти и с течение на времето те стават все по-строги и все по-трудни за съблюдаване, което предизвиква сериозна загриженост за бъдещата съдба на петролните рафинерии, включително и в нашата страна.

Процеси на фотохимично окисление – критериални замърсители

УВ фотолиза – Директната фотолиза на молекули на летливи органични съединения (ЛОС), които се явяват замърсители на въздуха, протича при поглъщане на УВ фотон (с дължина на вълната по-малка от 190 nm) от молекулата, при което тя се разпада на активни частици – радикали (най-често $\cdot\text{OH}$ или $\cdot\text{H}$). След това, така иницирираният процес протича по-нататък по верижно-радикалов механизъм до пълно окислително разграждане на ЛОС молекулата до CO_2 и H_2O .

УВ фотолиза + окислител – Използват се и двата най-силни окислителни водороден перексид и озон ($\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$ процес или $\text{UV} + \text{O}_3$ процес) като и двата процеса са вече комерсиализирани. В крайна сметка и в този случай се получават същите активни окислителни частици – хидроксилните радикали.

Фото-Фентън процес – При този фото-процес разлагането на H_2O_2 протича с участието на феро (Fe^{2+}) и фери (Fe^{3+}) йони като редукционно-окислителния процес (редокс процес) като феро-йоните се окисляват до фери-йони, които впоследствие се редуктират до феро-йони, при което са затваря каталитичния цикъл и се възстановява първоначалния състав на каталитично активния център. Този процес, за разлика от първите процеса (които са некаталитични) е хомогенно-каталитичен процес протичащ при киселинни условия и също така водещ до генерирането на хидроксилни радикали.

Въз основа на скоростта на естествено протичащите пречистващи атмосферата фотохимични процеси на окисление на ЛОС са дефинирани пределно допустими концентрации (ПДК) [1] на критериалните замърсители SO_2 , NO_x , C_xH_y , CO , РМ (particulate matter т.е. димни частици – сажди) – Таблица 1. Те се явяват в следствие на ежедневната консумация на горива в едномилионен град – Таблица 2. Над тези ПДК бавните природни фото- и био-химични процеси не са в състояние да пречистват атмосферата – критериалните замърсители се натрупват и изискват човешка намеса за обезвреждането си. Това става или чрез въвеждането на по-строг контрол на вредните емисии – например чрез конструктивни нововъведения в двигателите с вътрешно горене (ДВГ) или чрез неутрализиране на вредните вещества (критериалните замърсители) – най-вече чрез въвеждането на каталитични неутрализатори в заводите и в ДВГ за почистване на отработените газове (ОГ от ДВГ). Така наречените „трипътни катализатори тип-пчелна пита“ (Фигура 1) съдържат благородни метали като каталитично активни компоненти –

платина, паладий и родий, нанесени върху метало-оксидни носители (най-често алумосиликати) – например кордиерит – Фиг.1. Докато Pt и Pd активни компоненти катализират окислението на C_xH_y и CO, родият катализира редукият на сместа от азотен оксид и азотен диоксид NO_x (съотношението между тях се мени и често е неизвестно) до безвреден азот. Терминът „трипътни катализатори“ всъщност идва не от съдържанието на трите активни компонента, а означава три маршрута на редукионно окислителния процес на ОГ от ДВГ – окисление на C_xH_y , доокисление на CO и редукция на NO_x (DeNO_x процес). Едновременното протичане на редукция и окисление изисква много тесен интервал от състави на гориво-въздушната смес (съотношения гориво:въздух), което се постига с конструктивни подобрения в ДВГ.

Таблица 1. Вредни емисии и пределно допустими концентрации (ПДК) [1] на критериалните замърсители на въздуха

Критериален замърсител	Вредни емисии Тона/ден	ПДК Мг/л
Твърди частици	150	-
SO ₂	150	0.02
NO _x	100	0.005
CO	450	6 мг/м ³
C _x H _y	100	0.001

Таблица 2. Ежедневна консумация на горива [1] в град с население 1 милион жители

Вид на горивото	Ежедневна консумация, тонове
Въглища	4 000
Нефт	2 800
Газ	2 700
Автомобилно гориво	1 000

Данните от Таблицы 1 и 2 дават представа за това, че почистването на въздуха е не само национален приоритет – това е международен проблем (предвид на трансграничните замърсявания – например инсталациите за поливинил хлорид в Гюргево и замърсяването на въздуха в град Русе). Решаването на един международен проблем изисква международно сътрудничество, а също така и сътрудничество между специалисти с различен професионален профил – аналитична химия и физикохимия (за идентифицирането на замърсителите и охарактеризирането на динамиката на съответните вредни емисии), а също и химици-катализици и биохимици за неутрализирането на тези вредни вещества, машинни инженери – за конструкционни подобрения на двигатели.



Фиг. 1. Кордиеритова плоча от типа „пчелна пита“ („Техкерамик“ Мездра) без покритие (дясно) и с каталитично покритие, разработено от ИК-БАН

Постижения на ИК-БАН в областта на катализа за опазване на околната среда

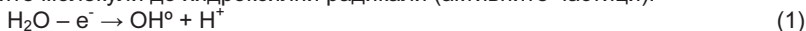
Изследванията в ИК-БАН [2-7] по Merox Sweetening Process на фирмата UOP доведоха до патентоването на катализаторите тетрафенокси кобалтов фталоцианин и октаметокси кобалтов фталоцианин, които имат значително по-висока каталитична активност за окисление на меркаптани до дисулфиди в бензини в сравнение с тетрасулфо кобалтов фталоцианин на фирмата UOP. За съжаление се оказа, че използването на диметил формамид за нанасянето на тези водонерастворими субстанции (тетрафенокси кобалтов фталоцианин и октаметокси кобалтов фталоцианин) върху носителя активен въглен осъществява значително технологичния процес на производство на този тип катализатор. По тази причина този патент на ИК-БАН не се поддържа.

Друго постижение на ИК-БАН е разработването на $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$ катализатор за очистване на отпадни води от сулфиден йон S^{2-} . Тези води се отделят при процесите на хидроочистка (ХДС и ХДН) на нефтени фракции. Тези води могат да бъдат очиствани по бактериалния метод, ако бъдат предварително каталитично пречистени от сулфиден йон S^{2-} , който трови бактериалния щам. Задачата на катализатора е да окисли S^{2-} поне до елементна сяра, а по-нататък следва очистването се извършва бактериално. Разработеният в ИК-БАН катализатор на основата на $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$ дава пълно окисление на S^{2-} йони до сулфатни йони.

Фотокатализът като усъвършенствуван окислителен процес (УОП)

Фотокатализът е хетерогенно-каталитичен усъвършенствуван окислителен процес (УОП), при който осветяването на полупроводник предизвиква генерирането на силно реактивоспособни хидроксилни радикали, които по своето окислително действие значително превъзхождат озона и водородния перекис. Основните понятия във фотокатализа са от областта на добре известната зонна теория: валентна зона (valence band VB), зона на проводимост (conduction band CB) и намиращата се между тях забранена зона (band gap ΔE). За да бъде един полупроводник подходящ за фотокатализатор той трябва да отговаря на следните 3 изисквания:

-Окислителният потенциал на валентната зона трябва да бъде по-висок от +2.27 волта спрямо стандартен водороден електрод за да може да се окисляват водните молекули до хидроксилни радикали (активните частици):



-Редукционният потенциал на зоната на проводимост трябва да превишава стойността -0.28 волта спрямо стандартен водороден електрод за да може да се редуцира кислородната молекула до супероксиден анион-радикал:



-Енергията на забранената зона ΔE трябва да бъде между 3.0 и 3.2 eV (електронволта) т.е. близо до горната граница за полупроводници за да се получи добро разделяне между положително заредените дупки (оставащи във валентната зона) и фото-възбудените електрони (които отиват към зоната на проводимост). При по-тясна забранена зона двойките (фото-възбуден електрон и положително заредена дупка), образуващи се при поглъщане на един фотон УВ светлина, полесно рекомбинират – отделя се един квант топлинна енергия и ефектът от облъчването се изгубва, защото именно „дупките“ са каталитично активните центрове за окислителни реакции. При по-широка забранена зона преминаваме към групата на изолаторите и при тях следва да се използва твърдо лъчение (по-късовълново) за тяхното активиране, което не е безвредно за човека.

Най-добрият оксиден полупроводник, в качеството на фотокатализатор, се явява титановият диоксид (фаза анатаз) с ширина на забранената зона ΔE 3.2 eV, който се активира от УВ-А светлина с дължина на вълната 388 nm (или по-къса

дължина т.е. по-висока енергия на фотона). При анатаза окислителният потенциал на VB е +2.53 волта, а редукционният потенциал на CB е -0.52 волта, т.е. той значително превишава тези две изисквания, има оптимална ширина на забранената зона (ΔE 3.2 eV, $\lambda_{\max}$ = 388 nm) – дори при анатаза фотонната ефективност е едва около 1%, т.е. едва 1 фотон от 100 погълнати фотона успява да генерира каталитично активен център за окисление.

Привлекателното във фотокатализа е, че се постига пълна минерализация (т.е. пълна степен на окисление до CO_2 и H_2O) на много класове органични съединения явяващи се замърсители на води и въздух: въглеводороди, халоген-съдържащи въглеводороди, хетероциклени съединения съдържащи кислородни, азотни или серни хетероатоми в ароматния пръстен (фуран, пирол, пиридин, тиофен), които намират приложение като пестициди или като бойни отровни вещества т.е. фотокатализът е неселективен широкоспектърен метод за почистване на води и въздух. Освен за почистването на органични замърсители фотокатализът, може да се прилага и за понижаване на концентрацията на неорганични йони (йони на токсични метали) във води – те се адсорбират като йони върху повърхността на TiO_2 , а в последствие при осветяването на TiO_2 става редукция на тези йони на повърхността, образуват се метални клъстери върху повърхността на TiO_2 и при отфилтруването те остават върху твърдата фаза, а отфилтруваната вода е пречистена.

Друга привлекателна страна на фотокатализа е бактерицидния ефект под действието на UV светлина – методът може да се използва за дезинфекция на въздух и на питейна вода. Екологичният аспект на фотокатализа е образуването на безвредни продукти (CO_2 и H_2O), с изключение на случая на неутрализиране на хлор-съдържащи въглеводороди, когато се образува и хлороводород като продукт на окислителната реакция.

Разходите за реализирането на полупроводников фотокаталитичен процес са сравнително ниски – може да се използва безплатната слънчева енергия и атмосферния кислород като окислител, а когато се работи нощем и се използва изкуствено осветление, то необходимият интензитет е много малък: 1-5 вата/м².

Освен изискването за наличие на светлинен източник (слънчева или изкуствена светлина), друго важно изискване е непременно наличието на водни молекули, от които при осветяването се генерират хидроксилни радикали – активните частици, от които по верижно-радикалов механизъм се раграждат всякакви органични замърсители. Когато фотокаталитичният процес е предназначен за почистването на вода – това не е проблем, защото реакционната среда е вода и има изобилие от водни молекули. Проблемът се явява при почистването на въздух – ако влажността на въздуха е ниска и се неутрализира например трихлоретилен или тетрачлоретилен (често използвани устойчиви моделни замърсители на въздух), то опасността от образуването на карбонил хлорид COCl_2 е реална, а това е бойното отровно вещество фосген! Ето защо на вход в проточния фотокаталитичен реактор за почистване на въздух трябва да подаваме оптимална относителна влажност около 30%, но ако тази влажност бъде превишена то фотокатализаторът се дезактивира. Оказва се, че при фотокаталитичната очистка на въздух влажността на въздуха е важен оптимизационен параметър, наред с времето на контакт на въздуха с фотокатализатора и със съотношението на концентрациите на замърсителя и на кислорода, което значително трябва да превишава стехиометрично необходимото количество кислород за пълното окисление на замърсителя.

Що се касае до сравнението на оксидните и сулфидните полупроводници по фотонна ефективност (квантов добив) и тяхната стабилност, то предимството е на страната на оксидните полупроводници, които са термодинамично стабилни при окислителни условия, докато сулфидите преминават в термодинамично нестабилните оксиди, освен това са водоразтворими, а някои от тях като CdS_2 са и токсични и водоразтворими и ползата от тяхното утилизиране като фото-

катализатори може да се окаже по-малка, в сравнение с вредата, която те могат да нанесат при попадане във водните пътища.

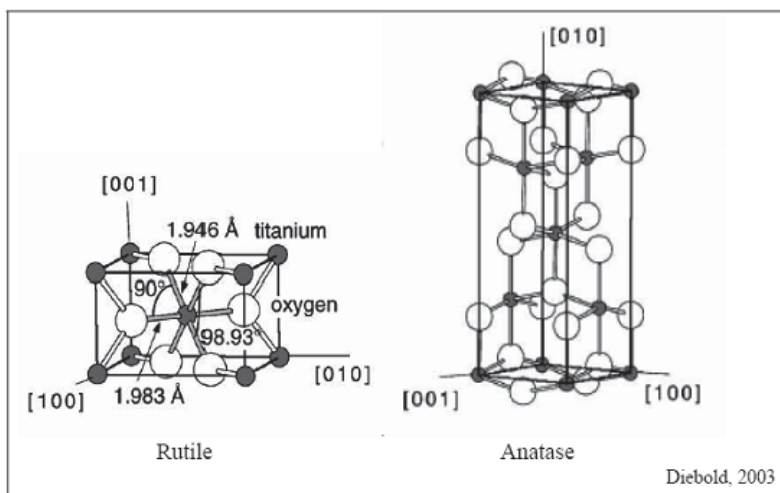
Трябва да отдадем дължимото на първооткривателя на ефекта – проф. Акира Фуджишима [8] – Фигура 2. Той е изготвил електрод от TiO_2 и е наблюдавал при осветяването на електрода с УВ-светлина фотокаталитичното разцепване на водната молекула до кислород и водород [8]. Това веднага довежда до разработването на две приложения на ефекта. Първото е получаването на екологично чисто гориво H_2 , предназначено за изгаряне в горивни елементи (fuel cells) за получаването на електроенергия, включително за нейното използването в електромобили. Второто приложение е пречистването на околната среда – отпадни води и замърсен въздух чрез утилизирането на слънчева енергия.



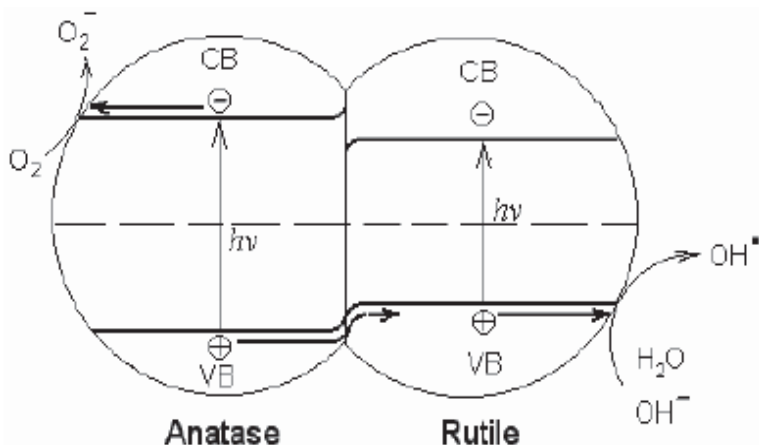
Фиг. 2 Проф. Акира Фуджишима първооткривателят на фотокаталитичното разцепване на водната молекула до водород и кислород над електрод, изработен от титанов диоксид, при неговото осветяване – комбиниране на електрокатализ и фотокатализ като „електрофотокатализ“ – 1972 сп. Nature.

За да получим TiO_2 фотокатализатор с високо качество е необходимо да постигнем висока степен на кристалност – аморфният TiO_2 не е фотокатализатор. Наличието на обемни дефекти в кристалната решетка на TiO_2 е предпоставка за загуба на фотонна ефективност, тъй като обемните дефекти предизвикват рекомбинация на дупки и фотоелектрони. За да отстраним тези дефекти се налага да прибегнем до нагряване (самият фотокаталитичен процес протича при стайна температура, тъй като УВ-светлината представлява студено светене). При нагряването се увеличава амплитудата на трептенето на възлите на кристалната решетка – при достатъчно висока амплитуда възлите се пренареждат правилно и обемните дефекти изчезват. При този начин на третиране, обаче, се появяват два други проблема. Първият проблем е, че повърхностните дефекти се явяват каталитично активни центрове, върху протича адсорбцията на молекулите на замърсителя, както и на водните молекули, следователно повърхностните дефекти са полезни. Как да отстраним обемните дефекти, запазвайки повърхностните дефекти? Ето в това се състои най-голямата тънкость при синтезирането не само на TiO_2 фотокатализатори, но на всички оксидни фотокатализатори.

Вторият проблем при термичното третиране е опасността кристалната фаза на анатаза (това е по-добрият фотокатализатор) да премине във фаза на рутил TiO_2 при температури над 500°C . Както се вижда от Фигура 3, поради по-компактния кристал на рутила неговата специфична повърхност е значително по-ниска т.е. имаме на повърхността по-малък брой активни центрове при еднакъв брой молекули TiO_2 . От друга страна рутилът има по-тясна забранена зона – 3.0 eV и се активира дори от видима светлина (дължина на вълната 413 nm). Фирмата Дегуса продава търговска марка фотокатализатор Дегуса Р25, който съдържа 75% анатаз (едрина на частиците 25-26 nm) и 25% рутил, при което се наблюдава синергизъм между двете фази – Фигура 4.



Фиг.3 По-компактната кристална решетка на рутила дава по-ниска специфична повърхност на фотокатализатора TiO_2 , в сравнение с анатаза.



Фиг. 4 Фотокаталитичен синергизъм при използването на смес от анатаз и рутил като фотокатализатор.

Както се вижда от Фигура 4 на междофазната граница между две слепени частици анатаз и рутил става сливане на валентните зони VB на двете частици и миграция на положително заредените дупки към рутила. Зоните на проводимост на двете частици са разделени на междофазната граница. Фотовъзбудените електрони остават в зоната на проводимост на анатаза и по този начин става разделяне на зарядите и се предотвратява рекомбинацията. Гледайки фигурата може да възникне следния въпрос – може би оптималното съотношение анатаз:рутил е 1:1? Тогава в максимална степен би се реализирал синергичният ефект. В същност при съотношение 1:1 би се получил фотокатализатор с много ниска специфична повърхност – Дегуса P25 има специфична повърхност $50 \text{ m}^2/\text{g}$ при съотношение 3:1. Тази повърхност би намаляла много при използването на съотношение 1:1,

следователно фирмата е намерила един оптимум между синергизъм и специфична повърхност.

Приносът на ИК-БАН е разработването на модификация на зол-гел метода, при която комбинирането на SiO_2 (около 4%) с TiO_2 позволява нагряването на фотокатализатора до температури 700°C без да се получи прехода анатаз-рутил. При това се отстраняват обемните дефекти на кристалната решетка, запазвайки повърхностните дефекти [9]. При тези температури SiO_2 е все още аморфен и има по-висока топлемост в сравнение с кристалния TiO_2 анатаз. Обрастването на кристалчето анатаз с аморфно SiO_2 покритие прегражда достъпа на топлинния поток към кристалчето анатаз и преходът анатаз-рутил започва едва при 800°C , когато се явява първия малък пик от рутил в рентгенограмата [9]. Тази модификация бе използвана при разработката на кръгъл фотокаталитичен въздухопречиствател SKR-1 – Фигура 5, който представлява значимо постижение на института в областта на фотокатализа.



Фиг.5 Фотокаталитичен въздухопречиствател SKR-1 предназначен за очистване на въздух от цигарен дим в затворени помещения с обем до 40 m^3 , осигуряващ 6-кратна циркулация на въздуха през фотокаталитичния слой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ИК-БАН е разработен фотокаталитичен пречиствател на въздух от цигарен дим в затворени помещения с обем до 40 m^3 на основата на анатаз TiO_2 -аморфен SiO_2 наноразмерен фотокатализатор, получаван чрез модифициран зол-гел метод.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Механджиев Д., Катализа и опазване на атмосферата, Наука и изкуство, 1989.
- [2] Schulz-Ekloff G., D.Wohrle, V.Iliev, E.Ignatzek, A.Andreev, Study of the Structure and the Redox Reactivity of NaX-Encapsulated Co(II)-Phthalocyanine, Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1989, 46, 315-325.
- [3] Iliev V., A.Andreev, D.Wohrle, G.Schulz-Ekloff, Dispersion and Mercaptan Oxidation Efficiency of Co(II)-Tetraphenoxy Phthalocyanine on Additive-Impregnated Charcoal, Journal of Molecular Catalysis, Elsevier, 1991, 66, L5-L9.
- [4] Iliev V., Catalytic Oxidation of Mercaptans by Charcoal-Supported Sterically Hindered Co(II)-Phthalocyanine, Journal of Molecular Catalysis, Elsevier, 1993, 85, L269-L273.
- [5] Eliyas A., V.Ivanova, L.Prahov, L.Petrov, Ethylmercaptan Oxidation over Supported Co(II)-Phthalocyanine, Applied Catalysis A:General, Elsevier, 1994, 107, 181-188.

[6] Iliev V., A.Ileva, L.Dimitrov, Catalytic Oxidation of 2-Mercaptoethanol by Co(II)-Phthalocyanine Complexes Intercalated in Layered Double Hydroxides, Applied Catalysis A:General, Elsevier, 1995, 126, 333-340.

[7] Andreev A., L.Prahov, M.Gabrovska, A.Eliyas, V.Ivanova, Catalytic Oxidation of Sulphide Ions to Elementary Sulphur in Aqueous Solution over Transition Metal Oxides, Applied Catalysis B:Environmental, Elsevier, 1996, 8, 365-373.

[8] Fujishima A., K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, Nature, 1972, 238, 37-38

[9] Petrov L., V.Iliev, A.Eliyas, D.Tomova, G.LiPuma, Photocatalytic Properties of Modified TiO₂ Coatings for Purification of Waste Water and Air, Journal of Environmental Protection and Ecology, B.EN.A, 2007, 8, 881-909

За контакти:

доц. д-р Александър Елиас, Институт по катализ, Българска академия на науките, ул. „Акад. Г. Бончев“, блок 11, София 1113, тел.0894-382-658, e-mail: alel@ic.bas.bg

Докладът е рецензиран



РУСЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ „АНГЕЛ КЪНЧЕВ”
UNIVERSITY OF RUSE „ANGEL KANCHEV“

ДИПЛОМА

Програмният комитет на
Научната конференция RU&SU'14
награждава с КРИСТАЛЕН ПРИЗ
“THE BEST PAPER”

доц. д-р АЛЕКСАНДЪР ЕЛИЯС
автор на доклада

“ Катализ за опазване на околната среда
и фотокатализ”

DIPLOMA

The Programme Committee of
the Scientific Conference RU&SU'14
Awards the Crystal Prize "THE BEST PAPER"
to Assoc.Prof. PhD ALEXANDER ELIYAS
author of the paper
“Catalysis for protection of the environment
and photocatalysis “

РЕКТОР
RECTOR

проф. д.т.н. Христо Белоев
Prof. DSc Hristo Beloev, DHC

01.11.2014