

АВТОРСКА СПРАВКА ЗА НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ ОТ ПУБЛИКАЦИИТЕ ИЗВЪН ХАБИЛИТАЦИОННИЯ ТРУД НА

Гл. ас. д-р Радостина Димитрова Палчева

**по процедура за заемане на академичната длъжност „доцент“ в
професионално направление 4.2. „Химически науки“ и научна
специалност „Химична кинетика и катализ“, (ДВ бр. 67/ 28. 07. 2020)**

Общият брой публикации на кандидата е 25, от които 21 са в списания с импакт фактор. Кандидатът участва в конкурса с 20 публикации, от тях 17 са в списания с импакт фактор (8 от тях са в Q1, 4 в Q2, 3 от тях са в Q3 и 2 в Q4). В 10 от публикациите кандидатът е посочен като първи автор. Общият брой на забелязаните цитати е 331 (без автоцитати на всички автори). Забелязаните цитати от базата данни на ISI (Scopus и Web of Science) върху публикациите, участващи в конкурса е 297. Индексът по Хирш (H) на кандидата въз основа на всички публикации, включени в базата данни на ISI е 13 (Scopus) и 12 (Web of Science).

В настоящата Авторска справка извън хабилитационния труд са включени трудове с номера **1, 2, 4, 5, 7, 9-14, 17-19**, които са представени съгласно номерацията им в Списъка на публикациите за участие в конкурса. Научните публикации, представени от кандидата за участие в конкурса са посветени на фундаментални изследвания за влиянието на вида на носителя и активните компоненти върху каталитичната активност на синтезираните материали. Носителите са получени чрез хидротермален, механохимичен и зол-гел методи. Проследена е каталитичната активност на нанесени преходни и благородни метали върху алуминиев оксид, силициев оксид, смесени оксиди, модифицирани мезопорести силициеви оксиди, оксиди с перовскитна структура в реакции на хидродесулфуриране на тиофен и 1-бензотиофен, частично окисление на метан, риформинг на метан с CO₂, пълно окисление на етанол, дехидратация на глицерол, директно превръщане на етен до пропен. Резултатите получени от тези изследвания позволяват да се изясни повърхностния състав на катализатора преди и след реакция, да се предположат механизми на каталитичните реакции, както и някои видове активни форми.

В настоящата Авторска справка извън хабилитационния труд научните трудове, представени за участие в конкурса са групирани в три основни направления.

- 1. Ni(Co)-Mo(W) катализатори за хидродесулфуриране на тиофен и 1-бензотиофен.**

2. **Монометални (Ni, Rh) и биметални NiRh катализатори, нанесени на смесени и перовскитни оксиди в реакции на частично окисление на метан и риформинг на метан с CO₂.**
3. **Катализатори за пълно окисление на етанол, дехидратация на глицерол и превръщане на етен в пропен**

Ni(Co)-Mo(W) катализатори за хидродесулфуриране на тиофен и 1-бензотиофен [публикации 1,2,4,7,10,14]

С цел да бъде синтезиран катализатор тестван и в промишлени условия, беше приготвен CoMo/ γ -Al₂O₃ (50 g, CZA3, 7.4 тегл. % Mo, 1.1 тегл. % Co) образец. Каталичната му активност беше изследвана в лабораторни условия, в реакцията на хидродесулфуриране (ХДС) на тиофен (T_{реакция} 350°C, атмосферно налягане) и 1-бензотиофен (T_{реакция} - 360°C, налягане - 1 МПа) и в промишлени условия (в пилотна инсталация за ХДС на леки горивни фракции, рафинерия Litvinov, Prague, T_{реакция} - 360°C, налягане - 3 МПа). Резултатите от каталитичните тестове бяха сравнени с два промишлени CoMo катализатори за ХДС (А и В).

Нанесения на γ - Al₂O₃ чрез импрегниране CoMo катализатор (CZA3) показва висока и стабилна активност в лабораторни и промишлени условия. В реакцията на ХДС на тиофен при 350 °C, CZA3 образец прояви сравнима активност с промишления катализатор В. При реакционна температура 300 °C, каталитичната активност в същата реакция се промени в следния ред: В > CZA3 = А. Резултатите от температурно-програмираната редукция показаха, че причината за високата активност на В катализатор е свързана с големия брой активни центрове, които се редуцират при по-ниски температури (до 480 °C).

Нашите изследвания потвърдиха, че предварителното модифициране на носителя - алуминиев оксид - с никел или кобалт и следващо импрегниране с воден разтвор на амониева сол на Co(Ni)Mo₆ комплекс е ефективен метод за получаване на високо активни CoMo и NiMo катализатори за ХДС, тествани при различни условия и сравнени с промишлени катализатори (публикации 1,7).

С цел да се получат знания за влиянието на метода на синтез на носителите върху каталитичната активност в реакции на хидродесулфуриране бяха синтезирани Al₂O₃, CeO₂ и смесени оксиди със съдържание на CeO₂ (1 - 18 тегл. %) от алуминиев нитрат и/или цериев нитрат с добавяне на амониев бикарбонат чрез механохимичен метод за синтез (публикация 10). Чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия се доказа наличието на Ce⁴⁺ йони в накалените образци при концентрация на CeO₂ по-висока от 6 тегл. %. Повърхностната киселинност на смесените оксиди, получени чрез механохимичен метод е по-ниска от киселинността на оксидите, получени с други методи на синтез, поради присъствие на адсорбиран амоняк на повърхността. Добавянето на CeO₂ към алуминиевия оксид намалява в малка

степен специфичната повърхност и обема на мезопорите в получените смесени оксиди.

Върху синтезираните $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ носители бяха нанесени NiMo катализатори (публикация 14). Каталитичната активност на образците измерена в реакцията на ХДС на 1-бензотиофен е по-висока от катализаторите със същия състав, нанесени чрез импрегниране върху търговски $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Чрез физико-химични методи за характеризиране на оксидните и сулфидни форми на катализаторите не бе открита ясна зависимост на количеството на повърхностните Mo, Ni и S форми от количеството на CeO_2 . Предположено бе, че през механохимичния синтез на носителите биха могли да протичат процеси на случайно нарушаване на структурата на смесените оксиди, което оказва влияние върху химичната природа на каталитичната повърхност на NiMo образци. Данните от рентгеновата дифракция на синтезираните катализатори показаха формиране на NiMoO_4 фаза - прекурсор на активни фази след сулфидиране при съдържание на церий около 2 тегл. %. С повишаване на количеството на церий се образуват отделни обемни кристали от CeO_2 и каталитичната активност намалява, а селективността не се променя. Този факт предполага, че състава на фазата върху механохимично синтезия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ преимуществено се формира от взаимодействието между Ni и Mo, и носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Тези резултати бяха постигнати в ЕБР сътрудничество с партньори от Института по основи на химичните процеси - Чешка академия на науките-Прага.

Различни метални йони се включват в кристалната решетка на силициеви мезопорести SBA-15 и HMS материали с цел да се повиши повърхностната им киселинност и да се разшири приложението им в хетерогенния катализ. Най-често повишената каталитичната активност на катализаторите, нанесени на мезопорести носители се дължи на високата специфична повърхност на носителите, която осигурява по-добра дисперсност на активните компоненти.

За първи път бе определена каталитичната активност на нанесени NiW катализатори ($\text{Ni/W} = 0.3$) върху W модифициран SBA-15 и HMS в реакция на ХДС на тиофен. Използвахме отношения $\text{Si/W} = 20$ и 40, и различни източници на волфрам при хидротермалния синтез на носителите (публикации 2,4).

Синтезирани са NiW катализатори с импрегниране на $\text{Ni}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ сол върху W, Al и Ti модифициран SBA-15 ($\text{Si/W} = 20$, източник на волфрам-амониев волфрамат, съдържащ 85% WO_3). Рентгеновата дифракция от малък ъгъл показва, че модифицирането на SBA-15 и нанасянето на никелова сол на волфрам хетерополи киселина върху Me-SBA-15 носител (Me= Al, Ti, W) не разрушава значително рбтм хексагонална структура на носителя. Специфичната повърхност на носителите ($570 - 660 \text{ m}^2/\text{g}$) намалява с 23-28% след нанасяне на активните компоненти, но мезопорестата структура се запазва в катализаторите. Данните от рентгеновата дифракция не регистрират формиране на кристални фази. Дифузно-отражателната спектроскопия показва, че модифициращите йони са в решетъчни позиции, а инфрачервената

спектроскопия регистрира характеристични ивици на частично запазена Кегинава структура в нанесените катализатори.

Каталитичната активност в реакцията ХДС на тиофен при 350° С следва реда: NiW/W-SBA-15 > NiW/Ti-SBA-15 > NiW/Al-SBA-15. В този ред нараства и редуцируемостта на катализаторите, което предполага и по-висока степен на сулфидиране на активните компоненти.

С повишаване на отношението Si/W = 40 и използването на друг източник на волфрам при модифициране на SBA-15 и HMS носители – натриев волфрамат (публикация 4) каталитичната активност на NiW катализатори в реакцията хидродесулфуриране на тиофен не се променя значително в сравнение с катализаторите с по-малко Si/W отношение и източник на волфрам- амониев волфрамат. За NiW катализатори нанесени на SBA-15 и HMS мезопорести материали беше измерена по-висока активност в сравнение с NiW нанесени на алуминиев оксид.

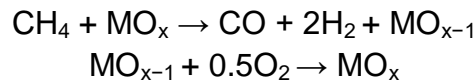
Данните от ²⁹Si MAS ядрено-магнитния резонанс показаха относително по-силен ефект от включване на волфрамовия йон в структурата на HMS върху степента на омрежване на силициевия оксид в сравнение с ефекта от включването на W йони в структурата на SBA-15. Резултатите от трансмисионния микроскоп и рентгеновата дифракция на сулфидни NiW/W-SBA-15 и NiW/W-HMS катализатори установиха, че WS₂ фази, изградени от около 6 слоя, се наблюдават по-добре в катализаторите нанесени на W-HMS. Наблюдаваните WS₂ плочи (slabs) имат и по-висока степен на подреденост върху W-HMS носител.

Известно е, че хидрирането на олефините е причина за намаляване на октановото число на течните крекинг продукти. Хидрогениращата активност на изследваните катализатори е почти два пъти по-ниска в сравнение с NiW/γ-Al₂O₃ катализатор. Затова изследваните катализатори върху мезопорести силициеви оксиди, които се характеризират с висока повърхностна киселинност и относително ниска хидрогенираща активност, биха били интересни за тази част от нефтохимията, в която реакции на хидродесулфуриране се препоръчва да се съчетават с реакции на хидрокрекинг и/или хидроизомеризация.

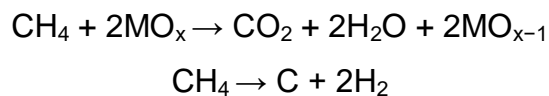
Монометални (Ni, Rh) и биметални NiRh катализатори, нанесени на смесени и перовскитни оксиди в реакции на частично окисление на метан и риформинг на метан с CO₂ (публикации 11-13, 17, 19).

Получаването на синтез газ и/или водород от метан се реализира чрез три каталитични реакции: паров риформинг, риформинг на метан с CO₂ и частично окисление на метан. Частичното окисление на метан е енергийно по-ефективен метод за получаване на синтез газ от паровия риформинг. Но процеса на частично окисление обикновено изисква използването на чист кислород. В допълнение протича между кислорода в газова фаза и метана, което намалява образуването на синтез газ, поради протичане на процеса на

пълно окисление на метан. Алтернативен подход е анаеробното частично окисление на метан до синтез газ. Синтезирани са оксиди с перовскитна структура $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}(\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.20})_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.10, 0.25, 0.40$) чрез зол-гел цитратен метод. Чрез импрегниране е нанесен Rh (0.5 тегл. %) и образците са тествани в импулсна реакция на частично окисление на метан при 600°C (публикация 13, позиция Post Doc, Университет на Осло, Норвегия). Модификацията на перовскитните оксиди с различни количества галий повишава каталитичната активност и стабилност на образците. CO селективността нараства с повишаване броя на CH_4 импулси, което показва, че концентрацията на подвижния решетъчен кислород повлиява селективността. Повърхностният състав на родий нанесените образци - Rh_2O_3 тънък слой и редуцируемостта на перовскитните оксиди играе важна роля върху каталитичните свойства на тези системи. Реакциите, които описват вероятно формирането на вторични продукти, и окислението на газовите продукти от перовскитните оксиди са следните:



Формиране на вторични продукти:



Като носители за реакцията риформинг на метан с CO_2 ($T_{\text{реак}} 550^\circ\text{C}$, CH_4/CO_2 отношение 1/1, p_{atm}) са синтезирани смесени $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 1\text{--}12$ тегл.% CeO_2) и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксиди чрез импрегниране на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с воден разтвор на $(\text{NH}_4)_3[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, съответно (публикации 11,12,17,19). Изследван е ефекта на количеството CeO_2 и Y_2O_3 оксиди върху структурата, повърхностните и каталитичните свойства на нанесени чрез импрегниране Ni и NiRh катализатори. Резултатите от използваните физико-химичните методи показаха, че високата активност и стабилност на Ni/xCe-Al катализатори в реакцията риформинг на метан с CO_2 в сравнение с Ni/Al са свързани с окислително-редукционните свойства на CeO_2 , високата дисперсност на Ni и взаимодействие между CeO_2 и никелови частички, водещо до повишаване на достъпността на активните центрове за Ni/xCe-Al образци. Най-висока каталитична активност беше измерена за Ni/Ce-Al катализатор с 6 тегл. % CeO_2 . Изчисленото H_2/CO отношение е по-ниско от стехиометричното (1:1), което предполага протичане и на обратната реакция на конверсия на CO с водна пара ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$).

Тези изследвания [публикации 11,12,17,19] са финансирани по проекти (E02/16/2014 и ДН 09/5/2016) с Фонд „Научни изследвания“.

Катализатори за пълно окисление на етанол, дехидратация на глицерол и превръщане на етен в пропен [публикации 5,10,18]

Хетерополи киселините притежават по-силна Брьонстедова киселинност в сравнение с тази на минералните киселини и са окислителни, които осъществяват бързи електронни преходи при сравнително умерени условия. Тези техни киселинно-основни и редукиционни свойства могат да бъдат широко варираны с изменение на химичната им структура и позволяват използването им в различни реакции на окисление, дехидратация, окислително дехидриране.

Молибденовите катализатори, синтезирани от молибденови хетерополи киселини, модифицирани с ванадий и нанесени на силициев диоксид притежават активни центрове с необходимата киселинност, и способност да се окисляват/редуцират - условие за тяхната висока окислителна активност и селективност при дълбоко окисление на етанол. Импрегнирането на Mo(MoV)/Si катализатори с паладий (0.7 тегл. %) намалява количеството на киселинните места, но окислението на етанол се увеличава, поради по-висока способност за окисление/редукция на катализаторите. Присъствието на паладий в катализаторите е причина за по-бързо окисление на реакционните междинни продукти до желаня краен продукт - CO₂ (публикация 18, в ЕБР сътрудничество с Института по основи на химичните процеси –Чешка академия на науките, Прага).

Сравнени са каталитичните свойства на H₃PW₁₂O₄₀ хетерополикиселина, диспергирана върху носители с различна повърхностна киселинност и размер на порите при конверсия на глицерол до акролеин. При 225 °C активността на катализаторите следва реда: HPW/W-SBA-15 > W-SBA-15 > HPW/γ-Al₂O₃ > γ-Al₂O₃. Този ред следва силата на киселинните места на катализаторите и носителите определена чрез TPD-NH₃. За най-активния катализатор HPW/W-SBA-15 е измерена пълна конверсия на глицерол от 100% и около 75% селективност към акролеин при сравнително ниска температура - 225 °C.

При сравнение на носителите и катализаторите се забелязва, че освен киселинността, конверсията на глицерол се повлиява от структурата и текстурните свойства на твърдите вещества. SBA-15 като носител притежава слабо киселинни места, които или са разпределени на голяма повърхност или са разположени в мезопорите. Това позволява достъпност на молекулите на глицерола до активните места. По този начин, по-висока конверсия може бъде получена при умерени температури (публикация 5, участие в Post Doc-09-0002/2010 проект с ФНИ).

Полиетиленът и полипропиленът са гръбнакът на световната нефтохимическа индустрия. Превръщането на „био-етен“ в „био-пропен“ (първият получен от биоетанол) в една стъпка също може да бъде бъдеща възможност за устойчива химическа технология. Двухкомпонентният биметален катализатор, NiSO₄/Re₂O₇/γ-Al₂O₃, участва в директното превръщане на етен в пропен при меки реакционни условия (50°C, 1 атм). Предполага се, че двата

биметалните центрове катализират независимо един от друг; димеризация на етен (NiSO_4) и метатеза на продуктите (Re_2O_7). Добивът на пропен е приблизително 29%, превъзхождайки други катализатори на метална основа, но $\text{NiSO}_4/\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор се деактивира бързо при избраните реакционни условия. Причината за дезактивиране на катализатора може да бъде образуването на кокс на повърхността на катализатора (публикация 10, съвместна работа с докторант за тестване на катализаторите в Норвегия).