

ХАБИЛИТАЦИОННА АВТОРСКА СПРАВКА ЗА НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ

ОТ ПУБЛИКАЦИИТЕ 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 Хабилицационна справка са включени трудове с номера **3, 6, 8, 15, 16, 20**, които са представени съгласно номерацията им в Списъка на публикациите за участие в конкурса.

Хидрогенизационните процеси като хидродесулфуриране, хидроденитрогениране и хидриране на ароматни съединения са едни от най-често използваните процеси в производството на екологично чисти горива с ниско съдържание на сяра и азот. Съединенията, съдържащи сяра и азот в дизеловото гориво, допринасят за образуване на киселинни дъждове и смог под формата на SO₂ и NO_x. Затова строгите изисквания към количеството на сяра в горивата – (S < 10 ppm), налагат разработване на нови, по-активни катализатори. Хидродесулфурирането (ХДС) е основен индустриален метод, който се прилага от няколко десетилетия за отстраняване на сяра съдържащи съединения от нефтопродуктите. Широко използвани катализатори в хидрогенизационните процеси са Co(Ni)-Mo(W) катализатори, нанесени на γ-Al₂O₃. През последните години интересът към тези катализатори значително нараства, поради високите изисквания за намаляване на вредни емисии в околната среда и за подобряване качеството на нефтопродуктите, произвеждани от тежки нефтени фракции. Независимо от големия брой изследвания, природата на активната фаза и участието на отделните компоненти (в това число и носителят) в проявяването в каталитичната активност остават неизяснени. Предмет на дискусия в научната литература е и състава и структурата на оксидните фази, които са прекурсори на активни компоненти в катализаторите.

В хабилицационния труд се разглеждат нанесени Mo(W) съдържащи катализатори, промотирани с никел (кобалт). Тематиките на публикациите,

обхванати от справката са свързани с обсъждане на факторите, които определят каталитичната активност на Co(Ni)-Mo(W) катализатори в реакциите на хидродесулфуриране на тиофен (атмосферно налягане) и 1-бензотиофен (повисоко налягане на провеждане на реакцията). Тези фактори са метод на получаване на катализаторите и носителите, химичния им състав, термичната обработка, природата на носителя, влиянието на модифициращите добавки и комплексобразуващи вещества. Представени са данни за каталитичната активност на хидродесулфуриращи катализатори с използване на хетерополисъединения като моделни системи за получаване на смесени оксидни катализатори. Каталитичната активност на получените катализатори е сравнявана с активността на промишлени катализатори.

Хетерополи киселините с Кегинова структура и обща формула $H_{8-x}XW_{12}O_{40}$ ($X = Si^{4+}, P^{5+}$, и x степен на окисление на X) или Андерсон - тип хексамолибдати $[XMo_6O_{24}H_6, X = Co, Al, Ni]^{n-}$ (съкратено Co(Ni)-Mo₆) се използват като прекурсори за синтез на W или Mo катализатори, генерирайки различни W(Mo) компоненти на каталитичната повърхност след разлагане и активиране.

Плоската молекулна структура на Андерсон - тип хексамолибдатите позволява хомогенно покритие и равномерно разпределение на активните места върху каталитичната повърхност. В проведените от нас изследвания установихме, че методът на предварително модифициране на алуминиевия оксид с никел или кобалт от водни разтвори на нитрати, накаляване и следващо импрегниране с Co(Ni)-Mo₆ сол позволява получаването на високо активни ХДС катализатори. Една от вероятните причини за това е, че не се образуват неактивни кобалтов или никелов алуминат в Co(Ni)-Mo катализатори. Малки количества от кобалт(никел) добавени в носителя осигуряват запазване на хетерополи аниона върху повърхността на катализаторите след накаляване и сулфидиране. Резултатите за нанесени CoMo₆ катализатори показват повишена повърхностна концентрация на активни компоненти след накаляване (високо дисперсни Mo⁶⁺ йони и Co³⁺ йони в октаедрично обкръжение), които лесно се редуцират и след сулфидиране се образува смесена Co-Mo-S активна фаза. Добавянето на 1.3 тегл. % кобалт в носителя $\gamma-Al_2O_3$ значително повишава каталитичната активност на CoMo₆ катализатор в двете реакции на превръщане на тиофен и 1-бензотиофен, в сравнение с активността на CoMo₆ катализатор нанесен на $\gamma-Al_2O_3$. Наблюдава се максимум при Co/Mo моларно отношение 0.27 (публикация 3).

Следващите изследвания бяха свързани със синтез на NiMo₆ катализатори нанесени на немодифициран и модифициран $\gamma-Al_2O_3$ носител с Co, Ni, или В с цел получаване на по-активни ХДС катализатори. За NiMo₆ катализатори нанесени на модифициран носител беше измерена близо 2 пъти по-висока каталитична активност в реакцията на превръщане на 1-бензотиофен в сравнение с образеца нанесен на $\gamma-Al_2O_3$. Установено бе, че активността на катализаторите корелира с количеството хемисорбиран кислород върху сулфидните образци. Най-активен

катализатор е NiMo₆/Al-Ni образец, за който е измерена и най-висока дисперсност (хемисорбция на кислород). Модификацията на носителя с никел (1.2 тегл. %) е причина и за най-високата степен на сулфиране на активните компоненти в NiMo₆/Al-Ni образец, определена чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Важно е да се отбележи и по-високата активност и стабилност на катализаторите синтезирани с Ni хетерополиооксомолибдат (NiMo₆) върху модифициран и немодифициран алуминиев оксид в сравнение с катализаторите синтезирани с Co хетерополиооксомолибдат (CoMo₆). Този факт вероятно е свързан с различните характеристики на хетероатома. Литературни данни за адсорбционни изследвания на различни Андерсон тип хетерополи съединения показват, че никел съдържащите съединения имат най-ниска адсорбционна сила спрямо алуминиевия оксид, което е причина за висока повърхностна концентрация на никелови йони и образуване на допълнително активни центрове (публикация 6).

Най-активния ХДС катализатор в реакцията на превръщане на 1-бензотиофен при 350°C от групата с нанасяне на NiMo₆ съединение е този получен чрез последователно импрегниране на никелов нитрат върху механохимично получен алуминиев оксид ($S_{\text{ВЕТ}} = 282 \text{ m}^2/\text{g}$), накаляване, следващо импрегниране с NiMo₆ сол и накаляване при 350°C. Чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия беше установено най-високо повърхностно съдържание на частично сулфидиран молибден - Mo⁵⁺ йони в MoO_xS_y форми, и ниска концентрация на Mo⁴⁺ и Mo⁶⁺ йони, получени след активиране с H₂/H₂S. Катализаторът е 1.4 пъти по-активен от промишления NiMo/Al₂O₃ (Albemarle, KF 846, The Netherlands), използван за сравнение (публикация 16).

Използването на органични хелатни комплекси (NTA, TGA) в процеса на синтез на ХДС катализатори е ефективен метод за получаване на повече на брой Co(Ni)-Mo-S активни места след сулфидиране на катализаторите. Обикновено след нанасяне на тези комплекси катализаторите не се накаляват. Най-често никела образува комплекс с хелатното съединение. Този комплекс стабилизира никела на повърхността и като резултат се образуват повече на брой никелови атоми декориращи MoS₂, без формиране на неактивни обемни никелови сулфиди.

Синтезиран е високо активен NiMo катализатор за ХДС с едновременно импрегниране на амониев хептамолибдат, никелов нитрат и нитрилооцетна киселина (NTA, C₆H₉NO₆) нанесен на механохимично синтезиран алуминиев оксид. Чрез температурно-програмирана редукция и хемисорбция на кислород на NiMo катализатор след сулфидиране е установено, че присъствието на NTA в синтеза на катализаторите е причина за по-високата им температура на редукция, консумация на водород и поглъщане на O₂ в сравнение с NiMo катализатори без NTA. Тези данни вероятно показват, че в катализатора синтезиран с хелатен комплекс се образува голямо количество сулфидна фаза, съдържаща лабилна сяра (публикация 16).

За синтез на ХДС катализатори често се използват като носители мезопорести силициеви оксиди, поради тяхната висока специфична повърхност и пореста структура. Често, за да се променят химичните и физични им свойства мезопорестите оксиди се модифицират с различни елементи. Чрез хидротермален синтез бяха синтезирани Nb модифицирани SBA-15 ($S_{\text{ВЕТ}} = 714 \text{ m}^2/\text{g}$) и HMS материали ($835 \text{ m}^2/\text{g}$) с Si/Nb отношение равно на 40. Тези мезопорести оксиди бяха използвани за пръв път като носители за синтез на NiMo катализатори за превръщане на тиофен и 1-бензотиофен (публикация 15). Накалените NiMo образци допълнително бяха третирани с воден разтвор на тиогликолова киселина (TGA) - TGA/NiMo/Nb-HMS и TGA/NiMo/Nb-SBA-15 образци. Каталитичната им активност беше сравнена с NiMo катализатори синтезирани чрез едновременно импрегниране на амониев хептамолибдат, никелов нитрат и тиогликолова киселина върху Nb модифицираните мезопорести материали без наляване - NiMoTGA/Nb-SBA-15 и NiMoTGA/Nb-HMS образци.

Предполага се, че микропореста структура на Nb-HMS материал е склонна да отдели Mo фаза при третиране на накалиения NiMo/Nb-HMS образец с TGA. Резултатите от рентгеновата дифракция показваха, че се образуват Mo_9O_{26} кристалити (10 nm) в TGA/NiMo/Nb-HMS образец. Кислородните дефекти биха могли да се индуцират от органичния реагент - TGA, който частично редуцира молибденовия оксид и е причина за ниската му каталитична активност след сулфидиране. Данните от рентгеновата дифракция на катализаторите след сулфидиране показваха, че високо дисперсни са сулфидите в NiMoTGA/Nb-SBA-15 и TGA/NiMo/Nb-SBA-15 катализатори. Каталитичната активност на NiMo/Nb-SBA-15 образец се повишава повече от 2 пъти след третиране с TGA и след едновременно импрегниране на NiMo съединения с TGA върху Nb-SBA-15. Предполага се, че мезопорестата структура на носителя Nb-SBA-15, която се запазва и след модифициране с ниобий в допълнение с образуване на NiMoO_4 фаза (XRD, FTIR), е причина за запазване на дисперсността на NiMo фаза след сулфидиране. Най-активен е катализаторът получен след едновременно импрегниране на амониев хептамолибдат, никелов нитрат и TGA върху Nb-SBA-15 носител, сравнен с промишлен катализатор KF 846, нанесен на Al_2O_3 .

Най-вероятно едновременното импрегниране води до формирането на комплекси между Ni, Mo и TGA (UV-vis DRS резултати) и следващо получаване на финно диспергирана Ni-Mo-S смесена фаза. Не се наблюдават кристалити в NiMoTGA/Nb-HMS и NiMoTGA/Nb-SBA-15 образци, когато катализаторите са синтезирани чрез едновременно импрегниране.

Разглеждайки NiMo катализатори синтезирани чрез третиране с TGA се установява, че те имат различно поведение в ХДС реакциите, най-вероятно и поради различното състояние на Nb в двата носителя. В Nb-HMS, ниобий е в решетката на силициевия оксид и като Nb_2O_5 оксид върху каталитичната повърхност (UV-vis DRS резултати). Ниобий в Nb-SBA-15 е локализиран изцяло в

силициевата решетка в тетраедрична координация. Предполага се, че в TGA/NiMo/Nb-HMS образец, сулфидирането на каталитичните компоненти протича самостоятелно. Първо се сулфидира ниобий и последвано от активирането на молекулния водород се образува MoS₂ чрез спilloвер. Докато в TGA/NiMo/Nb-SBA-15, където Nb е включен в решетката, сулфидирането на NiMo протича конвенционално формирайки Ni–Mo–S активна фаза. В литературата се посочва, че включването на Nb в силициевата решетка води до формирането на Nb форми, които лесно се редуцират, но се сулфидират трудно в сравнение с полимерни или агломерирани Nb₂O₅ частици. Тези промени се отразяват на ХДС активността на катализаторите (публикация 15).

Синтезирани са високо активни NiW катализатори нанесени на TiO₂ нанотръбички (Ti-NT), получени с хидротермален метод при 135°C и температура на сушене 120°C. Специфичната повърхност на получените нанотръбички е 285 m²/g. След последователно нанасяне от водни разтвори на никелов нитрат и Ni_{3/2}PW₁₂O₄₀ сол (добавяне на NiCO₃ към воден разтвор на H₃PW₁₂O₄₀ киселина) и след накаливане при 350°C в нанотръбичките се наблюдават области от наноразмерни TiO₂ частички, като се запазва част от структурата на Ti-NT. Използването на Ti-NT като носител значително повишава каталитичната активност на NiW катализатор (два пъти), измерена в реакцията на ХДС на тиофен в сравнение с NiW/Al₂O₃ и NiW/TiO₂ образци. Резултатите от рентгеновата фотоелектронна спектроскопия показват, че NiW/Ti-NT катализатора след сулфидиране при 350°C съдържа голямо количество повърхностни Ni сулфидни частички в близък контакт с W оксисулфиди. В преобладаващата редукционната среда на процеса вероятно част от повърхностните Ti⁴⁺ йони се редуцират до Ti³⁺ йони, които лесно могат да отдават електрони и да действат допълнително като електронен промотор за волфрамовите сулфидни фази (публикация 8).

Една интересна алтернатива за синтез на хетерогенни катализатори е добавяне на метални оксиди с основен характер, с цел да се подобри взаимодействието между активните фази и носителя.

Изследван е ефекта на Zn/Al отношение и добавянето на SiO₂ към смесени Al-Zn оксиди върху структурата и каталитичните свойства на NiMo катализатори в реакцията на хидродесулфуриране на тиофен при 280-400°C и 1.0 MPa. NiMo катализатори са синтезирани чрез едновременно импрегниране на никелов ацетат и Кегин тип хетерополи молибденова киселина (H₃PMo₁₂O₄₀) върху Al–Zn_x оксиди (с $x = \text{Zn/Al}$ отношение 0.05–0.57) и Al–Zn_{0.16}–Si оксид, получени чрез хидротермален синтез при 180°C. Колоидния SiO₂ оксид е добавен към Al–Zn_x оксиди (Si/Al = 0.3 отношение), за да модифицират текстурните и структурни свойства на NiMo катализатори.

Резултатите от рентгеновата дифракция показват, че Ni и Mo компоненти са добре диспергирани на ZnAl₂O₄, получен след накаливане при 500°C при ниско и средно Zn/Al отношение. При по-високо Zn/Al (0.57) отношение се образува и

допълнителен ZnO, който взаимодейства с Mo и се образува цинков молибдат. NiMo/Al-Zn_x катализатори съдържат главно Ni²⁺ октаедрични йони, MoO₄²⁻ тетраедрични йони и Mo полимерни форми. Количеството и редуцируемостта им се променят с Zn/Al отношение.

В резултат на допълнителното модифициране на Al-Zn оксиди със силициев оксид се образуват повече повърхностни MoO₄²⁻ форми и NiMo/Zn-Al_{0.16}-Si образец проявява най-висока степен на конверсия на тиофен в 280-400°C температурен интервал. След сулфидиране се формират повече на брой Ni(Zn)-MoS активни центрове показано от XRD и HRTEM данни.

С повишаване на Zn/Al отношение (0.24 и 0.60) и добавяне на силициев оксид, каталитичната активност на NiMo катализатори не нараства, защото се образуват вероятно многослойни MoS₂ фази (публикация 20).