

Резюмета на английски и български език
НА ТРУДОВЕТЕ НА ДОЦ. Д-Р МАРГАРИТА ВАЛЕНТИНОВА ГАБРОВСКА,
ПРЕДСТАВЕНИ ЗА УЧАСТИЕ В КОНКУРСА ЗА „ПРОФЕСОР“
(ДВ, БР. 77/ 01.10.2019)

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ в издания, КОИТО СА РЕФЕРИРАНИ И ИНДЕКСИРАНИ В СВЕТОВНОИЗВЕСТНИ БАЗИ ДАННИ С НАУЧНА ИНФОРМАЦИЯ (WEB OF SCIENCE И/ИЛИ SCOPUS)

1. **M. Gabrovska, R. Edreva-Kardjieva, K. Tenchev, P. Tzvetkov, A. Spojakina, L. Petrov, “Effect of Co-content on the structure and activity of Co-Al hydrotalcite-like materials as catalyst precursors for CO oxidation”, *Applied Catalysis A: General* 399 (2011) 242–251.**

Abstract: The present investigation was undertaken in an endeavor to study the effect of the cobalt content on the structure and activity of Co–Al hydrotalcite-like materials as catalyst precursors for CO oxidation by varying the $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ atomic ratio, thermal treatment of the samples and the reaction temperature. The samples ($\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5, 1.5, 3.0$) have been synthesized by the co-precipitation method. The unsupported Co_3O_4 has been prepared according to the same procedure as the reference compound in order to reveal the role of Al^{3+} ions presence. The physicochemical characterization of the uncalcined, hydrothermally treated, calcined and tested samples has been accomplished appropriately by ICP-AES, N_2 adsorption, Powder X-ray diffraction technique, Diffuse Reflectance Spectroscopy and H_2 -TPR measurements. The samples were examined by a number of heating–cooling cycles during the activity tests as a procedure to screen the most active catalyst precursor. It was established that the hydrotalcite-like structure of all uncalcined samples had been completely destroyed during the CO oxidation reaction. A concomitant phase transformation into poorly crystallized spinel-type $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+})_2\text{O}_4$ mixed oxide occurred. This spinel-like mixed oxide phase is better organized in all samples after their calcination at 500 °C. The TPR examinations reveal concomitant presence of high-temperature reduced non-stoichiometric CoAl_2O_4 . It was found out that the Co–Al mixed oxide, derived from the sample with the highest cobalt loading ($\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 3.0$) preserves a complete and prolonged CO oxidation ability even after cooling down to ambient temperature. On the contrary, the samples with ratios $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5$ and 1.5 as well as the Co_3O_4 oxide deactivate more rapidly during the cycles. A hypothetic scheme is proposed for activation/deactivation of the catalysts. It is related to the oxygen ion-radicals $\text{O}_2^{\cdot-}$ stabilization by Al^{3+} cation association with the $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ redox couple via anionic vacancy.

„Ефект от съдържанието на кобалт върху структурата и активността на Co-Al хидроталкитоподобни материали като прекурсори на катализатори за окисление на CO“

Резюме: Настоящото изследване беше проведено с цел изучаване на ефекта от съдържанието на кобалт върху структурата и активността на Co–Al хидроталкитоподобни материали като прекурсори на катализатори за окисление на CO при промяна на атомното съотношение $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, термичната обработка и реакционната температура. Образците ($\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5, 1.5, 3.0$) са синтезирани по метода на съутаяване. Ненанесен Co_3O_4 беше получен по същата процедура като еталон, за да се разкрие ролята от присъствието на Al^{3+} йони. Охарактеризирането на ненакалените, хидротермално обработени, накалени и тествани образци беше извършено чрез химичен анализ, адсорбция на азот, прахова рентгенова дифракция, дифузно-отражателна спектроскопия и температурно-програмирана редукция. Каталитичната активност е оценена чрез цикли на нагриване-охлаждане като процедура за определяне на най-активния катализатор. Установено е, че по време на реакцията на окисление на CO, хидроталкитоподобната структура на всички образци се разрушава напълно. Извършва се фазова трансформация до недобре оформен шпинелоподобен смесен оксид, $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+})_2\text{O}_4$, който след накаляване на системите при 500 °C повишава кристалността си. Температурно-програмираната редукция показва съпътстващо присъствие на нестехиометричен, редуциращ се при висока температура CoAl_2O_4 шпинел. Установено е, че смесеният Co–Al оксид, получен при накаляване на образеца с най-високо съдържание на кобалт ($\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 3.0$), запазва пълна и продължителна окислителна способност, дори след охлаждане до стайна температурата. Обратно, образците със съотношения $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5$ и 1.5, както и оксидът Co_3O_4 се дезактивират по-бързо по време на циклите. Предложена е вероятна схема за активиране/деактивиране на катализаторите. Тя се отнася до кислородните йон-радикали $\text{O}_2^{\cdot-}$, стабилизирани върху Al^{3+} йоните, и свързани с редокс двойката $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ чрез анионни ваканции.

2. **M. Gabrovska, J. Krstić, P. Tzvetkov, K. Tenchev, M. Shopska, N. Vukelić, D. Jovanović, “Effect of the support and the reduction temperature on the formation of metallic nickel phase in Ni/silica gel precursors of vegetable oil hydrogenation catalysts”, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 85 (2011) 2392–2398.**

Abstract: Ni/SiO₂ materials with identical composition (SiO₂/Ni = 1.0) have been synthesized by precipitation of Ni(NO₃)₂·6H₂O solution with Na₂CO₃ solution on the silica gel, obtained at three different pH values. The

present investigation was undertaken in an endeavor to study the effects of the silica gel support type and the reduction temperature on the formation and dispersion of the metallic nickel phase in the reduced Ni/SiO₂ precursors of the vegetable oil hydrogenation catalyst. The physicochemical characterization of the unreduced and reduced precursors has been accomplished appropriately by powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, temperature programmed reduction and H₂-chemisorption techniques. It can be stated that the texture peculiarities of the silica gels used as supports influence on the crystalline state and distribution of the deposited Ni-containing phases during the preparation of the precursors, on the reduction temperature of the investigated solids as well as on the bulk size and surface dispersion of the arising metallic nickel particles. It was shown that two types of Ni²⁺-species are formed during the synthesis procedure, namely basic nickel carbonate-like and Ni-phylosilicate with different extent of presence, location and strength of interaction. The different location of these species is supposed to result in various strength of Ni–O and Ni–O–Si interaction, thus determining the overall reducibility of the precursors. It was specified that the Ni²⁺-species are strongly bonded to the surface of the silica gel obtained at neutral pH value and weakly bonded to the surface of those prepared in acidic and alkaline conditions. It was established that the precursor, derivate from the silica gel obtained at alkaline conditions, demonstrates both significant reduction of the Ni²⁺ ions at 430 °C and finely dispersed metallic nickel particles on its surface. High dispersion of the metallic nickel might be the crucial reason for achieving of high activity in the vegetable oil hydrogenation.

„Влияние на носителя и на температурата на редукция върху формирането на металната никелова фаза в Ni/SiO₂ прекурсори на катализатори за хидрогениране на растителни масла“

Резюме: Синтезирани са Ni/SiO₂ материали с идентичен състав (SiO₂/Ni = 1.0) чрез утаяване на разтвор на Ni(NO₃)₂·6H₂O с разтвор на Na₂CO₃ върху носител силикагел, получен при три различни стойности на pH. Целта на изследването е да се изучат ефектите от типа на носителя и температурата на редукция върху образуването и дисперсността на металната никелова фаза в редуцираните Ni/SiO₂ прекурсори на катализатори за хидрогениране на растителни масла. Физикохимичното охарактеризиране на нередуцираните и редуцирани прекурсори беше извършено чрез подходящи методи като прахова рентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия, температурно-програмирана редукция и хемисорбция на водород. Установено е, че текстурните особености на силикагелите, използвани като носители, влияят върху кристалното състояние и разпределението на формираните при получаването на прекурсорите Ni-съдържащи фази, върху температурата на редукция, също и върху размера и дисперсността на образуващите се метални никелови частици, както в обема, така и на повърхността. Показано е, че по време на процедурата на синтез се образуват два вида Ni²⁺-структури, а именно основен никелов карбонат и Ni-филосиликат с различна степен на присъствие, разположение и сила на взаимодействие. Предполага се, че различното разположение на тези структури води до различна сила на взаимодействие Ni–O и Ni–O–Si, определяйки по този начин общата редуцируемост на прекурсорите. Намерено е, че Ni²⁺-структурите са силно свързани с повърхността на силикагела, получен при неутрална стойност на pH и слабо свързани с повърхността на тези, получени при pH в кисела и алкална среда. Установено е, че прекурсорът, синтезиран върху силикагела, получен при алкални условия, показва както значителна редукция на Ni²⁺ йони при 430 °C, така и фино диспергирани метални никелови частици върху неговата повърхност. Високата дисперсност на металния никел е от решаващо значение за постигане на висока активност при хидрогенирането на растително масло.

3. **M. Gabrovska, R. Edreva-Kardjieva, D. Crişan, P. Tzvetkov, M. Shopska, I. Shtereva, “Ni-Al layered double hydroxides as catalyst precursors for CO₂ removal by methanation”, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 105(1) (2012) 79–99.**

Abstract: The effect of nickel content on the structure and activity of co-precipitated Ni–Al layered double hydroxides (LDHs) as catalyst precursors for CO₂ removal by methanation was studied by variation of the Ni²⁺/Al³⁺ molar ratio (Ni²⁺/Al³⁺ = 3.0, 1.5 and 0.5), and of the reduction and reaction temperatures as well as of the space velocities. Powder X-ray diffraction (PXRD), H₂-chemisorption, and temperature programmed reduction (TPR) techniques were applied for physicochemical characterization of the samples. It was specified that the nanoscaled dimensions of the as-synthesized samples also generate nano-metrical metallic nickel particles (PXRD). The existence of readily and hardly reducible Ni²⁺–O species in the studied samples (TPR), affects catalytic performance. The studied catalysts hydrogenate CO₂ effectively to residual concentrations of the latter in the range of 0–10 ppm at reaction temperatures from 400 to 220 °C and space velocities between 22,000 and 3000 h⁻¹. The variation of the CO₂ methanation activity with the changes of space velocities depends on the nickel content, and reduction and reaction temperatures. After reduction at 400 and 450 °C, a sample of Ni²⁺/Al³⁺ = 3.0 has demonstrated the highest conversion degree at all the reaction temperatures and space velocities, while a catalyst of Ni²⁺/Al³⁺ = 0.5 dominated in the methanation activity after reduction within 530–600 °C. The Ni²⁺/Al³⁺ = 1.5 catalyst data take intermediate position between Ni²⁺/Al³⁺ = 3.0 and Ni²⁺/Al³⁺ = 0.5 often closer to Ni²⁺/Al³⁺ = 3.0 ones. The studied Ni–Al LDH systems are found to be promising catalyst precursors for fine

CO₂ removal from hydrogen-rich gas streams through the methanation reaction, depending on the technological regime of catalyst activation.

„Ni-Al слоести двойни хидроксида като прекурсори на катализатори за отстраняване на CO₂ чрез метаниране“

Резюме: Изследван е ефектът от съдържанието на никел върху структурата и активността на сътаени Ni-Al слоести двойни хидроксида (СДХ) като прекурсори на катализатори за отстраняване на CO₂ чрез метаниране, при промяна на молното съотношение Ni²⁺/Al³⁺ (Ni²⁺/Al³⁺ = 3.0, 1.5 и 0.5), редукионните и реакционни температури и обемните скорости. Физикохимичното охарактеризиране на образците беше извършено чрез прахова рентгенова дифракция, хемисорбция на водород и температурно-програмирана редукция (ТПР). Чрез прахова рентгенова дифракция бе установено, че синтезираните наноразмерни образци също генерират нанометрични метални никелови частици. Показано е, че присъствието на лесно и трудно редуцируеми Ni²⁺-O структури в изследваните образци, определени чрез ТПР влияе върху каталитичното действие. Изследваните катализатори ефективно хидрогенират CO₂ до остатъчна концентрация 0-10 ppm при реакционни температури от 400 до 220 °C и обемни скорости между 22 000 и 3000 ч⁻¹. Активността при метаниране на CO₂ се определя от количеството никел, редукионните и реакционни температури при промяна на обемната скорост. След редукция при 400 и 450 °C, образец от Ni²⁺/Al³⁺=3.0 показва най-висока степен на превръщане при всички реакционни температури и обемни скорости, докато катализатор Ni²⁺/Al³⁺=0.5 доминира след редукция в интервала 530–600 °C. Данните за катализатор Ni²⁺/Al³⁺= 1.5 заемат място между тези за Ni²⁺/Al³⁺=3.0 и Ni²⁺/Al³⁺=0.5, често по-близо до тези на Ni²⁺/Al³⁺=3.0. Установено е, в зависимост от технологичния режим на активиране на катализаторите, изследваните Ni-Al СДХ системи са перспективни прекурсори на катализатори за фино почистване на богати на водород газови смеси от CO₂ чрез реакцията на метаниране.

4. **M. Gabrovska, V. Idakiev, K. Tenchev, D. Nikolova, R. Edreva-Kardjieva, D. Crisan, “Catalytic performance of Ni-Al Layered Double Hydroxides in CO purification processes”, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 87(13) (2013) 2152–2159.**

Abstract: Ni-Al layered double hydroxides with Ni²⁺/Al³⁺ molar ratios of 1.5 and 3.0 have been synthesized by co-precipitation and studied as catalyst precursors for purification of CO-containing gas-mixtures by means of CO oxidation to CO₂ and conversion of CO by water vapor (water-gas shift reaction, WGSR). The influence of the alkali additives (K⁺ ions) on the water-gas shift activity has been also examined. It was established that the catalytic activity of both reactions increases with the temperature and the nickel content. Hypothetic schemes are proposed about activation of the catalysts in the WGSR and CO oxidation including redox Ni²⁺ ↔ Ni³⁺ transition on the catalyst surface. The activity in WGSR is positively affected by the presence of potassium promoter, depending on its amount. The sample with higher nickel loading is the most effective catalyst as for CO oxidation as well as for WGSR at intermediate temperatures after potassium promotion.

„Каталитично поведение на Ni-Al слоести двойни хидроксида в процеси на почистване на CO“

Резюме: Ni-Al слоести двойни хидроксида с молно съотношение Ni²⁺/Al³⁺ = 1.5 и 3.0 са синтезирани чрез сътавяване и са изследвани като прекурсори на катализатори за почистване на газови смеси от CO чрез окисление до CO₂ и конверсия на CO с вода пара (КВОВП). Изследвано е също и влиянието на алкалната добавка от K⁺ йони върху активността в реакцията на КВОВП. Установено е, че каталитичната активност и на двете реакции нараства с температурата и съдържанието на никел. Предложени са вероятни схеми за активиране на катализаторите, включващи редокс прехода Ni²⁺ ↔ Ni³⁺ на повърхността им. Активността на катализаторите в КВОВП се повлиява положително от присъствието алкална добавка, в зависимост от нейното количество. Образецът, съдържащ по-голямо количество никел е най-ефективният катализатор, както за окисление на CO, така и за средно-температурна КВОВП след промотиране с калий.

5. **M. V. Gabrovska, R. M. Edreva-Kardjieva, D. D. Crişan, K. K. Tenchev, D. A. Nikolova, M. Crişan, “Structure and reducibility of the mixed metal oxides obtained from Ni-Al layered double hydroxides. Catalytic activity in CO₂ methanation reaction”, *Bulgarian Chemical Communications*, 45(4) (2013) 617–624.**

Abstract: The effect of nickel amount on the structure, reducibility and activity of the mixed metal oxides generated by controlled thermal treatment of co-precipitated Ni-Al layered double hydroxides as catalyst precursors for CO₂ removal by methanation reaction, was examined by variation of the Ni²⁺/Al³⁺ molar ratio (Ni²⁺/Al³⁺ = 0.5, 1.5, and 3.0), the reduction and reaction temperatures. The powder X-ray diffraction of the thermally treated samples (200–1000 °C) established the formation of nano-sized NiO- and spinel NiAl₂O₄-like phases in different proportion and degree of crystallinity. The calcination temperature of 500 °C was selected as most convenient one because of the high dispersion of the mixed oxide phases predetermining the high dispersion of the metallic nickel. It was revealed that after preliminary ‘in situ’ reduction at 400, 450, 530 and 600 °C, all studied catalysts hydrogenated CO₂ effectively at reaction temperatures from 400 to 280 °C and space velocities between 3000 and 22000 h⁻¹. All three catalysts demonstrated similar activity at lower reduction

and reaction temperatures due to the formation of readily reducible $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ species which generated sufficient number of accessible Ni^0 surface active sites. Partial regeneration of the original layered structure was registered in the higher nickel containing solids after finishing of the catalytic test. The advantage of the catalyst with the lowest nickel amount is disclosed at low reaction and reduction temperatures. Its performance dominates after reduction at higher temperatures because of the role of NiAl_2O_4 spinel-like phase to act as a “reservoir” generating fresh Ni^0 . The decrease of activity in the rest of the catalysts is attributed mainly to the Ni^0 sintering.

„Структура и редуцируемост на смесени метални оксиди, получени от Ni-Al слоести двойни хидроксида. Каталитична активност в реакцията на метаниране на CO_2 “

Резюме: Изследван е ефектът от количеството никел върху структурата, редуцируемостта и активността на смесените метални оксиди, получени при контролирана термична обработка на сътаени Ni-Al слоести двойни хидроксида като прекурсори на катализатори за отстраняване на CO_2 чрез реакцията на метаниране, при промяна на молното съотношение $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5, 1.5$ и 3.0 и реакционните и редукиционни температури. Чрез прахова дифракция на рентгенови лъчи на термично обработените образци ($200\text{--}1000$ °C) е установено образуване на наноразмерни NiO-подобни и NiAl_2O_4 -шпинелоподобни фази в различно съотношение и степен на кристалност. Като най-подходяща температура на наляване е избрана 500 °C поради високата дисперсност на получените смесено-оксидни фази, предопределяща висока дисперсност на металния никел. Установено е, че след *in situ* предварителна редукия при $400, 450, 530$ и 600 °C, всички изследвани катализатори ефикасно хидрогенират CO_2 при реакционни температури от 400 до 280 °C и обемни скорости между 3000 и 22000 ч^{-1} . И трите катализатора показват сходна активност при по-ниски реакционни и редукиционни температури, дължаща се на образуването на лесно редуцируеми $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ структури, които генерират достатъчен брой достъпни повърхностно активни места от метален никел. Регистрирано е частично възстановяване на първоначалната слоеста структура при катализаторите с високо съдържание на никел след завършване на каталитичния тест. Разкрито е предимството на катализатора с най-ниско съдържание на никел при ниски реакционни и редукиционни температури. Производителността на катализатора доминира след редукия при по-високи температури поради ролята на шпинелоподобната фаза NiAl_2O_4 , да действа като „резервоар“, генериращ свеж метален никел. Намалването на активността при останалите катализатори се приписва най-вече на агломерирането на металния никел.

6. **M. Gabrovska, D. Crişan, N. Stănică, D. Nikolova, L. Bilyarska, M. Crişan, R. Edreva-Kardjieva, “Co-Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Ceramic Pigment CoAl_2O_4 . Part I: Phase Composition”, *Revue Roumaine de Chimie*, 59 (6–7) (2014) 447–452.**

Abstract: Co-Al layered double hydroxides with composition of $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5, 1.5$ and 3.0 have been prepared by co-precipitation followed by stepwise heating in the range of $200\text{--}1200$ °C. The effect of the Co content on the structure evolution of Co-Al materials used as precursors for obtaining of ceramic pigment CoAl_2O_4 was studied varying the $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ molar ratio and the temperature of thermal treatment. It was specified that upon heating at 250 °C the layered structure is destroyed completely and a badly organized non-stoichiometric spinel-like phases is formed. It was established that single phase CoAl_2O_4 spinel is registered only in the solid with the lowest Co loading after calcination at 1000 °C, while the presence of solid solution $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ with spinel structure is observed in the rest of the samples treated at 1200 °C. The degree of phase crystallization correlates with the nano-sized particle increase, being accompanied by a decrease of specific surface area at the temperature raising.

„Co-Al слоести двойни хидроксида като прекурсори на керамичния пигмент CoAl_2O_4 . Част I: Фазов състав“

Резюме: Co-Al слоести двойни хидроксида със състав $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5, 1.5$ и 3.0 са синтезирани чрез сътавяване, последвано от поетапно наляване в интервала от $200\text{--}1200$ °C. Изследвано е влиянието от количеството кобалт върху структурната еволюция на Co-Al материали, използвани като прекурсори за получаване на керамичния пигмент CoAl_2O_4 при промяна на молното съотношение $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ и температура на термична обработка. Установено е, че слоестата структура се разрушава напълно при наляване от 250 °C и се образува недобре оформена нестехиометрична шпинелоподобна фаза. Показано е, че монофазна шпинелна фаза CoAl_2O_4 се регистрира само в образеца с най-ниско съдържание на кобалт след наляването му при 1000 °C, докато присъствие на твърд разтвор $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$ с шпинелна структура е наблюдаван при останалите образци, обработвани при 1200 °C. Степента на кристализиране на фазите е в съответствие с увеличаване размера на наночастиците с повишаване на температурата, придружено от намаляване на специфичната повърхност.

7. **M. Gabrovska, N. Stănică, D. Crişan, D. Nikolova, L. Bilyarska, M. Crişan, R. Edreva-Kardjieva, “Co-Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Ceramic Pigment CoAl_2O_4 . Part II: Magnetic and Tint Properties”, *Revue Roumaine de Chimie*, 59 (6–7) (2014) 453–457.**

Abstract: Various oxide phases have been obtained by stepwise heating of Co-Al layered double hydroxides (molar ratio of $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5, 1.5$ and 3.0) in the range of $200\text{--}1200$ °C. The effect of the Co content on the magnetic properties of the solids was studied varying the $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ molar ratio and the temperature of thermal treatment. It was found that the magnetic properties of the oxide products are compatible with the crystalline phases identified by X-ray diffraction. Magnetic measurements suggest a change of Co^{2+} coordination from octahedral to tetrahedral above 200 °C and appearance of octahedral coordinated Co^{3+} ions both related to the formation of spinel-like mixed oxide $\text{Co}(\text{Co},\text{Al})_2\text{O}_4$. The sample with the lowest Co content produces intense and bright blue colored ceramic pigment CoAl_2O_4 after calcination at 1000 °C due to the full reduction by oxidation of octahedrally coordinated Co^{3+} to tetrahedrally coordinated Co^{2+} cations.

„Co-Al слоести двойни хидроксиди като прекурсори на керамичния пигмент CoAl_2O_4 . Част II: Магнитни и цетови свойства“

Резюме: Чрез поэтапно нагриване на Co-Al слоести двойни хидроксиди (молно съотношение $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5, 1.5$ и 3.0) в интервала $200\text{--}1200$ °C са получени различни оксидни фази. Изследван е ефектът от съдържанието на кобалт върху магнитните свойства на оксидите при промяна на молното съотношение $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ и температурата на термична обработка. Намерено е, че магнитните свойства на получените оксиди са в съответствие с кристалните фази, идентифицирани чрез прахова дифракция на рентгенови лъчи. Магнитните измервания предполагат промяна в координацията на Co^{2+} йоните от октаедрична в тетраедрична при нагриване над 200 °C и поява на октаедрично координирани Co^{3+} йони, което е свързано с образуването на шпинело-подобен смесен оксид $\text{Co}(\text{Co},\text{Al})_2\text{O}_4$. Накаляването при 1000 °C на образеца с най-ниско съдържание на кобалт поражда интензивно ярко синьо оцветен керамичен пигмент CoAl_2O_4 в резултат на пълната редукция на октаедрично координираните Co^{3+} йони до тетраедрично координирани Co^{2+} катиони.

8. M. Stanković, Ž. Čupić, M. Gabrovska, P. Banković, D. Nikolova, D. Jovanović, “Characteristics and catalytic behavior of supported NiMgAg/D catalysts in partial hydrogenation of soybean oil”, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 115(1) (2015) 105–127.

Abstract: Diatomite supported NiMgAg catalysts, NiMgAg/D, were prepared by the precipitation-deposition method followed by drying, reduction and passivation. The preparation of the catalysts was performed with different loading of silver ranging from 0.16 to 5.88 wt% and constant molar ratios of SiO_2/Ni and Mg/Ni equal to 1.07 and 0.1 , respectively. The characterization of the catalysts was performed with N_2 -physisorption, mercury intrusion porosimetry, H_2 -chemisorption, X-ray diffraction, temperature programmed reduction, and scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray analysis. The partial hydrogenation of soybean oil from initial to final iodine value of 90 was carried out at 160 °C and H_2 pressure of 0.16 MPa using stirred semi-batch reactor. Soybean oil was hydrogenated over NiMgAg/D catalysts and NiMg/D catalyst (without silver addition) that was prepared using the same procedure as used for catalysts modified with silver. The selectivity towards *trans* fatty acid and saturated fatty acid formation was determined for both types of catalysts. By comparing the selectivity of the NiMgAg/D catalysts with the NiMg/D catalyst the promoting effect of silver modifier on the catalyst behavior in the hydrogenation of soybean oil was observed, and correlated with changing of the catalyst surface characteristics caused by the different Ag loading. It was found that the addition of silver to NiMg/D catalyst decreased both the selectivity towards *trans* fatty acids formation and the selectivity towards saturated fatty acids. For the same iodine value decay, the catalyst with the highest Ag loading (5.88 wt%) had the lowest level of both *trans* fatty acids and saturated fatty acids in the hydrogenation of soybean oil under studied operating conditions. The hydrogenation activity of NiMgAg/D catalysts is lower than NiMg/D catalyst and decreases with increasing Ag loading. The correlation between adsorption characteristics of the catalysts and their hydrogenation activities was established. The proposed simplified kinetic model to describe the kinetics of soybean oil hydrogenation gave a good description of the experimental data.

„Характеристики и каталитично поведение на нанесени NiMgAg/D катализатори при частично хидрогениране на соево масло“

Резюме: Нанесените върху диатомит NiMgAg катализатори, NiMgAg/D, са получени по метода на утаяване/отлагане, с последващо сушене, редукция и пасивация. Катализаторите са синтезирани при различно съдържание на сребро в интервала от 0.16 до 5.88 тегл.% и едно и също молно съотношение SiO_2/Ni и Mg/Ni съответно, 1.07 и 0.1 . Охарактеризирането на катализаторите е извършено чрез физиосорбция на азот, живачна порозиметрия, H_2 -хемисорбция, рентгенова дифракция, температурно-програмирана редукция и сканираща електронна микроскопия с дисперсионен рентгенов анализ. Частичното хидрогениране на соево масло до стойност на йодното число 90 е проведено при 160 °C и налягане на H_2 от 0.16 MPa при разбъркване в полу-партиден реактор. Соевото масло е хидрогенирано в присъствие на катализаторите NiMgAg/D и NiMg/D (без добавяне на сребро), които са получени по същата процедура, използвана при модифицираните със сребро катализатори. Селективността към формирането на *транс*-мастни киселини и наситени мастни киселини е определена и за двата типа катализатори. Сравняването на селективността показва промотиращият ефект на модификатора от

сребро върху поведението на катализаторите при хидрогениране на соево масло, който е свързан с промяна на повърхностните характеристики на катализаторите от различното съдържание на сребро в тях. Установено е, че добавянето на сребро към NiMg/D катализатор намалява както селективността към образуването на *транс*-мастни киселини, така и селективността към формиране на наситени мастни киселини. За една и съща стойност на намаляване на йодното число, катализаторът, съдържащ най-голямото количество Ag (5.88 тегл.%) показва най-ниското ниво както на *транс*-мастни киселини, така и на наситени мастни киселини при хидрогенирането на соево масло при изследваните работни условия. Хидрогениращата активност на Ag-съдържащите катализатори, NiMgAg/D, е по-ниска от тази на немодифицирания катализатор NiMg/D и намалява с увеличаване съдържанието на сребро. Установена е корелация между адсорбционните характеристики на катализаторите и тяхната хидрогенираща активност. Предложеният опростен кинетичен модел за описание на кинетиката на хидрогениране на соево масло дава добро описание на експерименталните данни.

9. J. Krstić, M. Gabrovska, D. Lončarević, D. Nikolova, V. Radonjić, N. Vukelić, D.M. Jovanović, “Influence of Ni/SiO₂ activity on the reaction pathway in sunflower oil hydrogenation”, *Chemical Engineering Research and Design*, **100** (2015) 72–80.

Abstract: Sunflower oil hydrogenation process was studied on silica supported nickel catalysts. Three texturally different silica gel materials were used as supports for synthesis of Ni/SiO₂ catalyst precursors. After precursors' reduction and paraffin oil impregnation, obtained catalysts were used in sunflower oil hydrogenation reaction. For catalytic test, a new type of catalyst feeder was constructed and presented. The hydrogenation activity of catalysts was monitored through the decrease of refractive index and hydrogen consumption. A correlation between iodine value, refractive index and hydrogen consumption was established. The reaction rate constants were obtained from fatty acid composition of partially hydrogenated oil and further studied for the investigation of possible reaction pathways. Kinetics and mechanisms were evaluated and tested with the aim to reduce the number of reactions participating in the reaction scheme. A set of ordinary differential equations, corresponding to the investigated model, was solved numerically by Gear's algorithm. It was shown that a number of significant reactions in a model depend on the activity of catalysts. More active catalyst results in more reaction pathways and more side chemical reactions.

„Влияние на активността на Ni/SiO₂ върху реакционния път при хидрогениране на слънчогледово масло“

Резюме: Процесът на хидрогениране на слънчогледово масло е изследван върху никелови катализатори, нанесени върху силициев диоксид. Три текстурно различаващи се силикагелни материали са използвани като носители за синтез на Ni/SiO₂ прекурсори. Катализаторите, получени след редукция на прекурсорите и импрегнирането им с парафиново масло, са изследвани в реакцията на хидрогениране на слънчогледово масло. Конструирано и представено е нов тип зареждане на катализаторите за провеждане на каталитичният тест. Активността на хидрогениране е проследена чрез намаляване на индекса на рефракция и консумацията на водород. Установена е връзка между стойността на йодното число, индекса на рефракция и консумацията на водород. Скоростните константи на реакцията, получени от мастно-киселия състав на частично хидрогенираното масло, са използвани за изследване на възможните пътища за протичане на реакцията. Изчислени са кинетиката и механизмите с цел намаляване броя на реакциите, участващи в реакционната схема. Набор от диференциални уравнения, съответстващи на изследвания модел, са решени чрез алгоритъма на Gear. Показано е, че броят на реакциите, участващи в реакционната схема зависи от активността на катализаторите. Колкото по-активен е един катализатор, толкова по-голям е броят на възможните реакционни пътища и по-голям е броят на страничните химични реакции, което изисква по-сложна реакционна схема за описание на резултатите от каталитичните тестове.

10. V. Radonjić, J. Krstić, D. Lončarević, D. Jovanović, N. Vukelić, M. Stanković, D. Nikolova, M. Gabrovska, “Perlite as a Potential Support for Nickel Catalyst in the Process of Sunflower Oil Hydrogenation”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **89**(13) (2015) 2359–2366.

Abstract: Investigation was conducted in order to elucidate the possibility of using perlite as support for preparation of nickel based precursor catalyst, potentially applicable in vegetable oil hydrogenation process. On three differently prepared expanded perlite, nickel catalyst precursors with identical Ni/SiO₂ = 1.1 and Ni/Mg = 10/1 ratios were synthesized by precipitation-deposition method. Different techniques, SEM micrography, He-pycnometry, calcimetry, Hg-porosimetry, N₂-physisorption, H₂-chemisorption and temperature programmed reduction, were used for characterization of obtained samples. Determining the precursor texture, morphology and reducibility shows a successfully deposited nickel phase on perlite support with promising properties for vegetable oil hydrogenation. Chosen precursor was reduced and passivated in paraffin oil and the obtained catalyst showed significant catalytic activity in the test of sunflower oil hydrogenation.

„Перлитът като потенциален носител на никелов катализатор за процеса на хидрогениране на слънчогледово масло“

Резюме: Изследвана е възможността за използването на перлит като носител за получаване на никел-съдържащ прекурсор на катализатор, потенциално приложим в процеса на хидрогениране на растително масло. Чрез метода на утаяване/отлагане са синтезирани прекурсори на никелови катализатори с идентични съотношения $\text{Ni}/\text{SiO}_2 = 1.1$ и $\text{Ni}/\text{Mg} = 10/1$ върху три различно обработени перлита. За охарактеризиране на получените образци са използвани различни техники като СЕМ микрография, Непикнометрия, калциметрия, Нг-порозиметрия, N_2 -физизорбция, H_2 -хемисорбция и температурно-програмирана редуция. Определянето на текстурата, морфологията и редуцируемостта на прекурсорите показва успешно отлагане на никеловата фаза върху носителя, демонстрирайки подходящи свойства за процеса на хидрогениране на растително масло. Избраният прекурсор е редуциран и пасивиран в парафиново масло. Полученият катализатор показва значителна каталитична активност в теста за хидрогениране на слънчогледово масло.

11. M. V. Gabrovska, R. M. Edreva-Kardjieva, M. G. Shopska, D. A. Nikolova, L. P. Bilyarska, D. Crişan, M. Crişan, “Purification of hydrogen-rich streams from CO_2 by methanation”, *Bulgarian Chemical Communications, Special issue C*, 47 (2015) 66–72.

Abstract: Magnesium effect on structure and activity of co-precipitated Ni-Al layered double hydroxides as catalyst precursors for purification of hydrogen-rich streams from CO_2 by methanation was examined. Various $\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) molar ratios (1.5 and 3.0), reduction and reaction temperatures as well as gas hourly space velocities (GHSV) were applied. Magnesium content was identical, at the expense of nickel, in both modified samples. All catalysts prepared by reduction at 400, 450, 530, or 600 °C hydrogenated carbon dioxide successfully to 0–10 ppm levels at reaction temperatures in the range of 400–320 °C and GHSV from 3000 to 22000 h^{-1} . Highly loaded nickel catalysts (3.0NiAl and 3.0NiMgAl) manifested a tendency to be more active than low loaded materials (1.5NiAl and 1.5NiMgAl). At lower reaction temperatures (280 and 260 °C) after reduction at 400 and 450 °C, non-modified 3.0NiAl and 1.5NiAl catalysts' activity was attributed to larger specific surface areas and smaller particle sizes of metal nickel (higher Ni dispersion). Further treatment of the catalysts at 530 and 600 °C induced sintering of the nickel metal particles, thus leading to a decrease of methanation activity. The Mg-containing catalysts had the advantage of preserving nickel metal dispersion after reduction above 500 °C due to a retarding effect on Ni sintering. The Mg-modified highly loaded Ni catalyst (3.0NiMgAl) can be recommended as a suitable material for deep CO_2 removal from hydrogen-rich gas streams through the methanation reaction at low temperatures, such as 240 and 220 °C.

„Очистване на богати на водород газове потоци от CO_2 чрез метаниране“

Резюме: Изследван е ефектът от присъствието на магнезий върху структурата и активността на сътаени Ni-Al слоеви двойни хидроксида като прекурсори на катализатори за очистване на богати на водород газове потоци от CO_2 чрез реакцията на метаниране. Изследванията са проведени при промяна на молното съотношение $\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ в прекурсорите ($\text{M}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1.5$ и 3.0 , където $\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$ или $\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), температурата на редуция, реакционната температура и обемната скорост. Съдържанието на магнезий е идентично (за сметка на никела) и в двата модифицирани образца. Всички катализатори ефективно хидрогенират CO_2 до стойности 0–10 ppm при реакционни температури в интервала 400–320 °C и обемни скорости от 3000 до 22000 ч^{-1} , след редуция при 400, 450, 530 и 600 °C. Катализаторите с високо съдържание на никел (3.0NiAl и 3.0NiMgAl) проявяват тенденция да са по-активни от тези с пониско количество никел (1.5NiAl и 1.5NiMgAl). След редуция при 400 и 450 °C, активността на немодифицираните катализатори 3.0NiAl и 1.5NiAl при по-ниски реакционни температури (280 и 260 °C) се приписва на по-голяма специфична повърхност на металния никел и на по-малките по размер метални никелови частици (висока никелова дисперсност). По-нататъшната обработка на катализатори при 530 и 600 °C предизвиква синтероване на металните никелови частици, което води до намаляване на метаниращата активност. Предимство на Mg-съдържащите катализатори е запазване дисперсността на металния никел при редуция над 500 °C, дължащо се на забавящия ефект на магнезия върху синтероването на металния никел. Модифицираният с Mg катализатор с високо съдържание на никел (3.0NiMgAl) може да се препоръча като подходящ за дълбоко очистване от CO_2 на богати на водород газове смеси чрез реакцията на метаниране при ниски реакционни температури 240 и 220 °C.

12. M. V. Gabrovska, D. A. Nikolova, E. A. Mladenova, D. E. Vladikova, S. K. Rakovsky, Z. B. Stoynov, “Ni incorporation in pSOFC anode ceramic matrix: Part I. Wet chemical reduction in an aqueous medium”, *Bulgarian Chemical Communications, Volume 49 Special issue C*, 49 (2017) 171–178.

Abstract: Yttrium-doped barium cerate $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2.925}$ (BCY15) with ABO₃ perovskite-type structure was used as an anode ceramic matrix for the preparation of Ni-based BCY15 cermet anode for proton conducting solid oxide fuel cell (pSOFC). The possibility of metal nickel incorporation in BCY15 by wet-chemical reduction route in an aqueous medium with hydrazine was examined. Powder X-ray diffraction, N_2 -physisorption and SEM techniques were used for characterization of the synthesized BCY15/Ni powder. The electrochemical properties of Ni-based BCY15 anode cermet were determined by impedance spectroscopy after

high-temperature sintering followed by reduction in hydrogen atmosphere. It was found that BCY15/Ni anode cermet demonstrated electrochemical performance similar to that of commercial NiO-based anode cermets in respect to the electronic conductivity of the Ni net. This makes the BCY15/Ni anode cermet suitable for application in BCY-based pSOFC. It may be concluded that the wet-chemical reduction route using hydrazine in an aqueous medium is a promising approach for incorporation of the metal nickel in the BCY15 anode ceramic matrix. This method provides better conditions for nickel introduction in the anode ceramic matrix in comparison with the classical solid state ceramic approach.

„Въвеждане на Ni в анодната керамична матрица от п-ТОГК: Част I. Мокра химична редукция във водна среда“

Резюме: Дотираният с итрий бариев цеарат, $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2.925}$ (BCY15), с ABO₃ структура от перовскитен тип е използван като анодна керамична матрица за получаването на BCY15/Ni аноден кермет за протон проводящи твърдооксидни горивни клетки (п-ТОГК). Проучена е възможността за въвеждане на метален никел в BCY15 чрез мокра химична редукция с хидразин във водна среда. За охарактеризиране на BCY15/Ni са използвани прахова дифракция на рентгенови лъчи, нискотемпературна сорбция на азот и сканираща електронна микроскопия. Електрохимичните свойства на Ni-съдържащия BCY15 аноден кермет са определени чрез импедансна спектроскопия след високотемпературно синтероване, последвано от редукция във водородна атмосфера. Установено е, че анодният кермет BCY15/Ni проявява електрохимични характеристики, подобни на тези на търговските анодни кермети, получени на база NiO, по отношение на електронната проводимост на формираната при редукция Ni мрежа. Това прави кермета BCY15/Ni подходящ за приложение в BCY-базиран п-ТОГК. Може да се направи извода, че мократа химична редукция с хидразин във водна среда е обещаващ метод, който осигурява по-добри условия за въвеждане на метален никел в анодната керамична матрица BCY15, в сравнение с класическия керамични подход.

13. T. Batakiev, V. Georgiev, P. Karakashkova, M. Gabrovska, D. Nikolova, M. Anachkov, S. Rakovsky, “Gas phase ozone decomposition over co-precipitated Ni-based catalysts”, *Bulgarian Chemical Communications, Volume 49, Special Issue L (2017) 24–29.*

Abstract: The effect of nickel content in the catalyst was investigated in this work in regard to the catalytic activity, stability and mechanical strength of the mixed metal oxides generated by thermal treatment of co-precipitated Ni-Cu-Al samples as catalyst precursors in the reaction of ozone decomposition. The impact of the silver present as a promoter on the catalytic activity was also examined. The catalytic activity of the metal oxide catalysts was estimated by monitoring of the inlet and outlet ozone concentrations and calculating the conversion degree of ozone into molecular oxygen. It was established that at room temperature all the catalysts demonstrate stable and almost constant conversion degree in the course of time on stream. It was found out that all tested catalyst samples have activity in ozone decomposition but the maximal conversion degree (more than 90%) was observed with the catalyst sample impregnated with 3% Ag₂O. The properties of the catalysts were characterized by using various physical methods such as PXRD, TEM and SEM.

„Разлагане на озон в газова фаза върху сътаени Ni-базиран катализатори“

Резюме: В настоящата работа беше изследван ефектът от количеството никел върху активността, стабилността и механичната здравина на смесените метални оксиди, получени при термичната обработка на сътаени Ni-Cu-Al прекурсори на катализатори за реакцията на разлагане на озон. Изследвано е също влиянието от присъствието на сребро като промотор на каталитичната активност. Активността на металооксидните катализатори е определена чрез регистриране концентрацията на озон на вход и изход от реактора и изчисляване степента на конверсия на озона до молекулен кислород. В хода на реакцията е установено, че при стайна температура всички катализатори демонстрират стабилна и почти постоянна степен на конверсия. Намерено е, че всички тествани катализаторни образци проявяват активност в реакцията на разлагане на озон, като най-висока степен на конверсия (над 90%) показва катализатора, импрегниран с 3% Ag₂O. Свойствата на катализаторите са потвърдени чрез използване на различни физични методи за охарактеризиране като прахова дифракция на рентгенови лъчи, TEM и SEM.

14. M. V. Gabrovska, D. A. Nikolova, E. A. Mladenova, D. E. Vladikova, S. K. Rakovsky, Z. B. Stoynov, “Ni incorporation in pSOFC anode ceramic matrix: Part II. Wet chemical reduction in an anhydrous medium”, *Bulgarian Chemical Communications, Volume 50, Special Issue A (2018) 119–126.*

Abstract: The well-known proton conductive electrolyte yttrium-doped barium cerate $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2.925}$ (BCY15) was used as an anode ceramic matrix for synthesis of Ni-based cermet anode with application in proton conducting solid oxide fuel cell (pSOFC). A cost-effective and energy-efficient wet-chemical reduction approach was presented by using of nickel chloride hexahydrate as precursor, ethylene glycol as anhydrous medium, hydrazine hydrate as reducing agent and alkaline solution as pH regulator. The characterization of the Ni-cermet was performed by Powder X-ray diffraction, N₂-physisorption and SEM techniques. The electrochemical properties of anode cermet were determined by impedance spectroscopy after high-temperature sintering

followed by reduction in hydrogen atmosphere. It was found that the preparation of BCY15/Ni cermet in ethylene glycol medium leads to (i) Structure preservation of the proton conducting ceramic matrix in the anode composite; (ii) Increase the specific surface area as result of metal Ni phase formation, a precondition for existence of numerous active sites for fuel electrochemical oxidation; (iii) Obtaining of homogeneous, nano-scaled, uniform distributed and non-agglomerated metal nickel particles. The cermet elaborated by ethylene glycol assisted route possesses a capacity to be promising anode in BCY-based pSOFC devices because of the anode ceramic matrix structure preservation and demonstrated electrochemical performance.

„Въвеждане на Ni в анодната керамична матрица от п-ТОГК: Част II. Мокра химична редукция в безводна среда“

Резюме: Добре известният протон проводящ електролит итрий-дотиран бариев цеарат, $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2.925}$ (BCY15) е използван като анодна керамична матрица за синтез на Ni керамичен анод с приложение в протон проводящи твърдооксидни горивни клетки (п-ТОГК). Представен е рентабилен и енергийно-ефективен метод на мокра химична редукция при използване на никелов хлорид хексахидрат като прекурсор, етилен гликол като безводна среда, хидразин хидрат като редуциращ агент и алкален разтвор като регулатор на рН. Охарактеризирането на Ni кермет е извършено чрез прахова дифракция на рентгенови лъчи, нискотемпературна сорбция на азот и сканираща електронна микроскопия. Електрохимичните свойства на анодния кермет са изследвани чрез импедансна спектроскопия след високотемпературно синтероване, последвано от редукция във водородна атмосфера. Установено е, че получаването на BCY15/Ni кермет в среда на етилен гликол води до (i) Запазване структурата на протон проводящата керамичната матрица от анодната композиция; (ii) Увеличаване на специфичната повърхност в резултат от образуване на металната никелова фаза, което е предпоставка за наличие на голям брой активни центрове за електрохимичното окисление на горивото; (iii) Получаване на хомогенни, наноразмерни, равномерно разпределени и не агломерирани метални никелови частици. Керметът, получен в среда на етилен гликол притежава качества, които го правят подходящ като анод в BCY15-базирани п-ТОГК поради съхраняване структурата на анодната керамична матрица и проявеното електрохимично поведение.

15. D. Crişan, N. Drăgan, M. Crişan, A. Ianculescu, L. Todan, J. Védrine, D. Filkova, M. Gabrovska, R. Edreva Kardjieva, “Structural study of MO-Nd₂O₃ system obtained by sol-gel procedure”, *Comptes Rendus Chimie*, 21 (2018) 232–246.

Abstract: The aim of the present work was to prepare a binary MO-Nd₂O₃ system by the sol-gel method and to characterize a series of mixed oxides belonging to the binary MO-Nd₂O₃ system (M = alkaline earth metal = Mg, Ca, Sr) to obtain suitable materials with catalytic properties. The molar ratio between the two oxides was MO/Nd₂O₃ = 95/5. Different precursors as alkaline earth metal oxide source (MO), various starting solution compositions expressed in various molar ratios between reactants and different synthesis parameters (pH, temperature and time of reaction) have been used. The structural study by X-ray diffraction analysis was accomplished based on the X-ray 5.0 program, which has established the presence of the mixtures of crystalline poly-phases. The lattice constants, the average size of the crystallites, the average lattice strains and the mass of unit cell variation have been calculated. The program also allowed the calculus of the anisotropy factor, which can give the image of the structural disorder. The surface defects are a consequence of structural changes inside of the crystalline lattice of the solid solutions and are quite important for catalytic properties. Some catalytic activity measurements have established the potential of the prepared sol-gel mixed oxides to be used in the oxidative dehydrogenation process of light alkanes (C₁-C₄). Sample 3SrNd was shown to present the best catalytic activity and selectivity in olefins in propane conversion (C₂⁻ & C₃⁻) compared with 4Ca-Nd and 1Mg-Nd samples, which was interpreted as due to a better solid solution formation of Nd³⁺ in SrO, favoured by the close ionic radius of Sr²⁺ and Nd³⁺, as well as by the high basicity of Sr and the presence of a greater number of point defects.

„Структурно изследване на MO-Nd₂O₃ системи, получени чрез процедурата на зол-гел“

Резюме: Цел на настоящата работа беше по зол-гел метода да се получи двойната система MO-Nd₂O₃ и да се охарактеризира серия от смесени оксиди, принадлежащи към системата MO-Nd₂O₃ (M = алкалоземен метал = Mg, Ca, Sr) за да се получат подходящи материали с каталитично поведение. Молното съотношение между двата оксида е MO/Nd₂O₃ = 95/5. Използвани са различни прекурсори като източници на алкалоземни метални оксиди (MO), различни състави на изходния разтвор, изразени в различни молни съотношения между реагентите и различни параметри на синтез (рН, температура и време на реакция). Структурното изследване чрез рентгенов дифракционен анализ, извършено въз основа на рентгенова програма 5.0, установява наличие на смеси от кристални полифази. Чрез рентгеновата програма 5.0, са изчислени решетъчните константи, средният размер на кристалитите, средните напрежения в решетката и масата на изменението на елементарната клетка. Програмата позволява също изчисляване на фактора на анизотропия, който може да даде представа за наличие на структурен безпорядък. Показано е, че повърхностните дефекти са следствие от структурни промени вътре в

кристалната решетка на твърдите разтвори и са твърде важни за каталитичните свойства. Измерваната каталитичната активност разкрива потенциала за използване на получените по зол-гел смесени оксиди в процеса на окислително дехидрогениране на леки алкани (C1-C4). Показано е, че образец 3SrNd проявява най-висока каталитична активност и селективност към олефини при конверсия на пропан (C_2^- & C_3^-) в сравнение с образци 4Ca-Nd и 1Mg-Nd, което е обяснено с по-добро формиране на твърд разтвор на Nd^{3+} в SrO, благоприятствано от близките йонни радиуси на Sr^{2+} и Nd^{3+} , както и от високата базичност Sr и присъствието на по-голям брой точкови дефекти.

16. M. V. Gabrovska, D. Crişan, D. A. Nikolova, I. Z. Shtereva, L. P. Bilyarska, M. Crişan, R. M. Edreva-Kardjieva, "Structure and activity of M-Al layered double hydroxides in CO₂ methanation reaction as function of the divalent metal", *Bulgarian Chemical Communications, Volume 50, Special issue H (2018) 24–33.*

Abstract: The effect of divalent metal (Ni or Co) on the structure, phase composition, thermal stability, and reducibility of co-precipitated Al-containing layered double hydroxides (LDHs) as catalyst precursors for CO₂ removal by methanation reaction was examined. The catalytic activity was estimated by varying reduction and reaction temperature and space velocity as well. It was observed that the divalent metal in Al-containing LDHs affects the crystallizations degree of the formed layered compounds, their specific surface area, and temperature of LDH decomposition with parallel phase transformation to resultant mixed metal oxides. It was found that Co^{2+} ions stabilized in $CoAl_2O_4$ spinel structure hampered their reduction to metal state, thus leading to deficiency of Co^0 active metal surface phase. This phenomenon determined a low activity of Co/Al₂O₃ catalyst, especially at low reduction temperatures. In contrast, the interaction between Ni^{2+} and Al^{3+} ions resulted in generation of readily reducible Ni^{2+} -O species, which favored a higher activity of Ni/Al₂O₃ catalyst after reduction at the same temperatures. Spinel-type phases were formed at different temperatures as a function of the divalent metal and determined catalyst activity in the purification of H₂-rich streams from traces of CO₂ by methanation reaction.

„Структура и активност на M-Al слоеви двойни хидроксиди в реакцията на метаниране на CO₂ като функция на двувалентния метал“

Резюме: Изследван е ефектът от вида на двувалентния метал (Ni или Co) върху структурата, фазовия състав, термичната стабилност и редуцируемостта на сътаени Al-съдържащи слоеви двойни хидроксиди (СДХ) като прекурсори на катализатори за отстраняване от CO₂ чрез реакцията на метаниране. Направена е оценка на каталитичната активност чрез промяна на температурата на редукция, реакционната температура и обемната скорост. Наблюдавано е, че природата на двувалентният метал в Al-съдържащите СДХ влияе върху кристалността на образуваните слоеви съединения, специфичната им повърхност и температурата на разлагане на слоева структура до съответните смесени метални оксиди. Установено е, че стабилизирането на Co^{2+} йоните в шпинелната $CoAl_2O_4$ структура затруднява редукцията им до метално състояние, което води до недостатъчно количество от активната метална повърхностна фаза Co^0 . Този факт определя ниската метанираща активност на катализатор Co/Al₂O₃, особено при ниски температури на редукция. В контраст на това, взаимодействието между Ni^{2+} и Al^{3+} йоните води до създаване на лесно редуцируеми Ni^{2+} -O структури, което благоприятства по-високата активност на катализатор Ni/Al₂O₃ след редукция при същите температури. Образуването на шпинело-подобни фази при различни температури е функция от вида на двувалентния метал и е определящо за активността на катализаторите при фино почистване от CO₂ на богати на водород газови смеси чрез реакцията на метаниране.

17. M. V. Gabrovska, D. A. Nikolova, J. B. Krstić, D. R. Loncarević, P. T. Tzvetkov, M. G. Shopska, V. D. Radonjić, M. V. Stanković, D. M. Jovanović L. T. Spasov, D. B. Simeonov, "Improved catalyst performance of Ni/SiO₂ in vegetable oil hydrogenation: impact of Mg dopant", *Bulgarian Chemical Communications, Volume 50, Special issue H (2018) 161–168.*

Abstract: Mg-doped co-precipitated Ni/SiO₂ precursors were studied as edible sunflower oil hydrogenation catalysts applying two types of commercial silica gels (SiO₂) as supports of different texture characteristics: a microporous type (SiO₂-A) and a mesoporous type (SiO₂-C). It was found that texture parameters of both the silica gels and magnesium addition allow obtaining of catalysts of various hydrogenation activities and fatty acid composition of the products. The results reveal the highest hydrogenation activity of MgNi/SiO₂-C catalyst because of higher amount and accessibility of metal nickel particles on the catalyst surface generated through reduction procedure. A dominant activity of MgNi/SiO₂-C catalyst is ascribed to appropriate mesoporosity, which controls diffusion. It was established that Mg-doped Ni/SiO₂-C possessed a capacity for use as an efficient edible vegetable oil hydrogenation catalyst due to high hydrogenation activity, high saturation level of linoleic acid (C18:2cis), moderate amounts of C18:1trans fatty acids, and C18:0 stearin acid formation in the partially hydrogenated sunflower oil.

„Подобрено поведение на Ni/SiO₂ катализатор при хидрогениране на растително масло: влияние на добавката от Mg“

Резюме: Дотираните с Mg, сътаени Ni/SiO₂ прекурсори са изследвани като катализатори за хидрогениране на слънчогледово масло за хранителни цели при използването като носители на два типа търговски силикагели с различни текстурни характеристики: SIG-A (микропорест тип) и SIG-C (мезопорест тип). Установено е, че двата фактора, текстурните параметри на силикагелите и добавката от магнезий, позволяват получаването на катализатори с различна хидрогенираща активност и различен състав на масните киселини в реакционните продукти. Резултатите разкриват най-висока хидрогенираща активност при катализатор NiMg/SiO₂-C като резултат от по-голямо количество и достъпност на метални никелови частици на катализаторната повърхност, формирани при процедурата на редукция. Доминиращата активност на катализатор MgNi/SiO₂-C се приписва на неговата подходяща мезопорестост, благодарение на която се контролира дифузията. Установено е, че дотираният с Mg Ni/SiO₂-C образец, притежава качества за използване като ефективен катализатор за хидрогениране на растителни масла за хранителни цели, дължащи се на високата хидрогенираща активност, високата степен на насищане на линоловата киселина (C18:2cis) и присъствието на умерени количества от олеинова (C18:1trans) и стеаринова (C18:0) киселини в частично хидрогенираното слънчогледово масло.

18. M. Crişan, D. Mardare, A. Ianculescu, N. Drăgan, I. Niţoi, D. Crişan, M. Voicescu, L. Todan, P. Oancea, C. Adomniţei, M. Dobromir, M. Gabrovska, B. Vasile, “Iron doped TiO₂ films and their photoactivity in nitrobenzene removal from water”, *Applied Surface Science*, **455** (2018) 201–215.

Abstract: The undoped and sol-gel Fe-doped TiO₂ thin films deposited by spray pyrolysis method on glass substrates, at 373 K were prepared. The influence of Fe dopant concentration and the temperature of thermal treatment on the obtained materials has been studied using: XRD, XPS, PL and TEM techniques, and measurements of hydrophilic and photocatalytic properties. A detailed XRD analysis has established the structural changes due to the thermal treatment and the dopant concentration. For the samples with the lowest Fe content, the thermal treatment of the samples at 673 K lead to an increased super-hydrophilic performance and the best yield of nitrobenzene removal from water. In order to underline the effect of iron dopant, a comparative structural study was initiated for Fe-doped TiO₂ films as prepared and the sol-gel nanopowders with the same composition presented in our previous paper. All the doped materials have also been compared with the corresponding materials in the absence of the dopant (TiO₂ undoped). A mechanism of photocatalytic degradation of nitrobenzene has been proposed.

„Дотирани с желязо TiO₂ филми и тяхната фотокаталитична активност при отстраняване на нитробензен от вода“

Резюме: Чрез зол-гел метода са получени TiO₂ тънки филми, недотирани и дотирани с Fe, които са отложени чрез метода на спрей пиролиз върху стъклени субстрати при 373 K. Проучено е влиянието от концентрацията на добавката от Fe и температурата на термична обработка на получените материали, върху структурата на филмите използвайки: рентгенова дифракция, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, фотолуминисцентна емисия и TEM, както и измервания на хидрофилните и фотокаталитични свойства. Детайлният рентгенов анализ установява структурни промени, дължащи се на термичната обработка и концентрацията на добавката. При образците с най-ниско съдържание на Fe, термичната обработка при 673 K води до повишени супер-хидрофилни показатели и до най-висок добив при отстраняване на нитробензен от вода. За да се подчертае ефектът на добавката от Fe, беше извършено сравнително структурно изследване на Fe-дотираните TiO₂ филми и на получените по зол-гел нано-прахове със същия състав, представен в предишната ни статия. Всички дотираните материали също бяха сравнени със съответните материали в отсъствие на допант (TiO₂ недотиран). Предложен е механизъм на фотокаталитично разграждане на нитробензен.

19. M. Gabrovska, T. Tabakova, I. Ivanov, D. Kovacheva, “Water-Gas Shift Reaction over Gold deposited on NiAl Layered Double Hydroxides”, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **127**(1) (2019) 187–203.

Abstract: Three samples of NiAl layered double hydroxides with takovite-like structure were prepared by a co-precipitation method at Ni²⁺/Al³⁺ molar ratios of 1.5, 2.5 and 4.0. The samples were investigated as catalysts for hydrogen production by means of water–gas shift reaction (WGS). The properties and catalytic behavior of the unmodified as-synthesized materials are compared with those of the same materials used as a support on which gold particles have been deposited. All samples were characterized by N₂-physisorption, Powder X-ray diffraction (PXRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. Catalytic activity of all materials was studied towards conversion of CO at atmospheric pressure within the temperature interval 140–300 °C. The dependence of WGS activity on the Ni²⁺/Al³⁺ molar ratio and the presence of gold were investigated. The promotional role of Au on the WGS performance was clearly demonstrated by Au–NiAl_{2.5} catalyst, which reached equilibrium conversion value of 97.6% at 240 °C. The stability test of the most active Au–NiAl_{2.5} catalyst resulted in the same CO conversion degree within 32 h under stream at 260 °C. A plausible scheme for

the reaction mechanism, including the redox $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ transition on the catalyst surface as well as adsorption and activation of the CO molecule on the Au particles, is proposed.

„Конверсия на въглероден оксид с водна пара върху злато, отложено върху NiAl слоеви двойни хидроксида“

Резюме: Чрез метода на съутаяване, при молно съотношение $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 1.5, 2.5$ и 4.0 , са синтезирани три Ni-Al слоеви двойни хидроксида с таковито-подобна структура. Образците са изследвани като катализатори за получаване на водород чрез реакцията на конверсия на въглероден оксид с водна пара (КВОП). Свойствата и каталитичното поведение на синтезираните немодифицирани материали са сравнени с тези на същите материали, използвани като носители, върху които са отложени златни частици. Всички образци са охарактеризирани с физиосорбция на азот, рентгенова дифракция и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Каталитичната активност на всички материали е изследвана в реакцията на конверсия на CO при атмосферно налягане в температурния интервал $140\text{--}300$ °C. Изследвана е зависимостта на активността от молното съотношение $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ и присъствието на злато. Промотиращата роля на Au върху активността на катализаторите в реакцията на КВОП е ясно проявена при катализатор Au-NiAl_{2.5}, който достига равновесна степен на конверсия от 97.6% при 240 °C. Тестът за стабилност на най-активния катализатор Au-NiAl_{2.5} при 260 °C показва запазване на същата степен на конверсия в рамките на 32 часа. Предложен е вероятен реакционен механизъм, включващ редокс прехода $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ на повърхността на катализатора, както и адсорбция и активиране на молекулата от CO върху златните частици.

20. D. Nikolova, R. Edreva-Kardjieva, H. Kolev, M. Gabrovska, “Promoted Re/Al₂O₃ systems as sour water-gas shift catalysts”, *Catalysis Today*, Available online 20 May 2019, In Press, Corrected Proof.

Abstract: Series of $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts promoted with Ni, Co, and K were studied as sour gas shift catalysts. Samples were prepared by consecutive incipient wetness impregnation. Catalytic measurements were performed in a fixed bed reactor at atmospheric pressure in the range of $180\text{--}400$ °C at GHSV of 4000 h^{-1} and steam/gas ratio of 0.3. The samples were characterized by means of N_2 physisorption, X-ray diffraction, diffuse reflectance UV-vis spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that oxidation state ratio of rhenium sulphidic to rhenium oxygen-containing species, namely $\text{Re}^{4+}/(\text{Re}^{7+}+\text{Re}^{6+})$, gives important information about redox relationship between Re^{4+} and Re^{7+} oxidation states according to additive type (K, Ni, and Co) and combinations among them. Three factors, namely, uniform deposition of K-Co-Re species on carrier surface, balance between Re sulphidic and oxidic species, and synergism among components were beneficial to the highest activity of KCoRe catalyst. This system was considered a promising catalyst for water-gas shift reaction with sulphur-containing feed in the $250\text{--}400$ °C temperature range.

„Промотиранни Re/Al₂O₃ системи като кисели катализатори за конверсия на въглероден оксид с водна пара“

Резюме: Серия от $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатори, промотирани с Ni, Co и K, са изследвани като „кисели“ катализатори за конверсия на въглероден оксид с водна пара. Образците са получени чрез последователно импрегниране по метода на достатъчната влажност. Каталитичните измервания са извършени в реактор с неподвижен слой при атмосферно налягане и температура в интервала $180\text{--}400$ °C при обемна скорост от 4000 ч^{-1} и съотношение пара/газ 0.3. Образците са охарактеризирани чрез физиосорбция на азот, рентгенова дифракция, дифузно-отражателна спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Установено е, че отношението на сулфидното състояние на Re към оксисулфидното, а именно $\text{Re}^{4+}/(\text{Re}^{7+}+\text{Re}^{6+})$, дава важна информация за окислително-редукционната връзка между окислителните състояния Re^{4+} и Re^{7+} според типа добавки (K, Ni и Co) и комбинациите между тях. Три фактора, а именно равномерното отлагане на K-Co-Re структури върху повърхността на носителя, баланса между сулфидните и оксидни Re-структури и синергизма между компонентите са благоприятни за най-високата активност на катализатор KCoRe. Тази система се счита за обещаващ катализатор за реакцията на конверсия на въглероден оксид с водна пара със сяро-съдържащ газ в температурния интервал $250\text{--}400$ °C.

Глава от книга

21. M. Gabrovska, D. Nikolova, M. Shopska, L. Bilyarska, R. Edreva-Kadjieva, D. Crişan, N. Stănică, M. Crişan, “Ni-Al layered double hydroxides as precursors of ceramic pigments”, *Proceedings of the III Advanced Ceramics and Applications Conference*, W. E. Lee, R. Gadov, V. Mitic, N. Obradovic (Eds), Atlantis Press, 2016, 205-220; ISBN 978-94-6239-156-7 ISBN 978-94-6239-157-4 (eBook); DOI 10.2991/978-94-6239-157-4.

Abstract: Ni-Al layered double hydroxides with a ratio of $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 0.5, 1.5$, and 3.0 were prepared by co-precipitation followed by step-wise heating in the range $473\text{--}1273$ K in an air. The solids were investigated using specific surface area measurements, powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared

spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, and magnetic susceptibility. It was found that the color of the obtained oxide derivatives, varying from pale green to dark turquoise, cyan, or pale blue, is determined by the coordination state of the Ni²⁺ ions depending on the nickel content and the calcination temperature of the Ni–Al layered precursors. Owing to its chemical composition, homogeneity and morphological characteristics, the nanosized well-defined single-phase NiAl₂O₄ spinel is suitable candidate for obtaining fine-colored cyan or pale blue nano-pigments. The proposed pigments represent less expensive alternative to blue CoAl₂O₄ spinel for some glaze applications. Finally, Ni–Al layered double hydroxides represent appropriate materials for the preparation of ceramic pigments with different properties and applications.

„Ni-Al слоести двойни хидроксиди като прекурсори на керамични пигменти”

Резюме: Ni-Al слоести двойни хидроксиди със съотношение Ni²⁺/Al³⁺ = 0.5, 1.5 и 3.0 са получени чрез съутаяване, последвано от поэтапно нагряване в интервала 473–1273 K във въздушна атмосфера. Образците са изследвани чрез измерване на специфичната повърхност, рентгенова дифракция, сканираща електронна микроскопия, инфрачервена спектроскопия, дифузно-отражателна спектроскопия и магнитна възприемчивост. Установено е, че цветът на получените оксидни производни, вариращ от бледозелен до тъмен тюркоаз, циан или бледо син, се определя от състоянието на координационното състояние на Ni²⁺ йоните в зависимост от съдържанието на никел и температурата на наляване на Ni–Al слоести прекурсори. В резултат на своя химичен състав, хомогенност и морфологични характеристики, нано-размерният добре дефиниран монофазен шпинел NiAl₂O₄ е подходящ кандидат за получаване на фино оцветени в циан или бледо синьо нанопигменти. Предлаганите пигменти представляват една по-евтина алтернатива на интензивно синьо оцветения CoAl₂O₄ шпинел за някои приложения като глазура. В заключение, Ni-Al слоести двойни хидроксиди представляват подходящи материали за получаване на керамични пигменти с различни свойства и приложения.

22. **M. Stanković, J. Krstić, M. Gabrovska, V. Radonjić, D. Nikolova, D. Lončarević, D. Jovanović, Chapter 8: “Supported Nickel-Based Catalysts for Partial Hydrogenation of Edible Oils”, pp. 131-179 in Book: *New Advances in Hydrogenation Processes – Fundamentals and Applications*, Edited by Maryam Takht Ravanchi. InTech, 2017, ISBN: 978-953-51-2870-0, DOI: 10.5772/62820.**

Abstract: Nickel-based catalysts, supported on diatomite, silica gel and perlite, with high nickel loadings, have been prepared by precipitation-deposition method. Various nickel precursor salts were used for the preparation of catalyst precursors. In the precursor state, the catalysts were characterized using nitrogen physisorption, mercury porosimetry, infrared, and X-ray diffraction spectroscopy. The reducibility of catalyst precursors was evaluated using hydrogen temperature programmed reduction. Hydrogen chemisorption and X-ray photoelectron spectroscopy measurements were performed with the aim of characterizing the chemical state of the catalyst precursors. This research was focused on the study of some major factors on the state, dispersion and reducibility of a deposited Ni²⁺ phase by the combined use of mentioned experimental techniques. We have examined the influence of the nature of support and the use of modifiers on activity of nickel-based catalysts in the partial hydrogenation of sunflower and soybean oils. Nitrogen physisorption and mercury porosimetry data showed that synthesis operating conditions and pore structure of supports have a profound effect on the textural properties of catalyst precursors. The analysis of infrared and X-ray diffraction spectra showed the existence of chemical species and phases which indicate the different extent of interaction between the support and the active metal. Temperature programmed reduction study revealed that the reduction features depend on the identity of the nickel precursor salt and its interaction with the support. A stronger interaction of the supported Ni²⁺ phase with support hinders the reduction of catalyst precursors. Hydrogen chemisorption results showed the presence of nickel crystallites varying from 5 to 47 nm in size. The X-ray photoelectron spectroscopy data confirmed the formation surface species with different strength of interaction and different nickel crystallite sizes. The hydrogenation results showed significant differences, depending on the support and the modifier, as well as structural characteristics of reduced catalyst precursors. The results show the importance of modifiers in the control of the activity and selectivity of the partial hydrogenation process. The developed kinetic models of the hydrogenation of soybean and sunflower oils over studied catalytic systems were found useful in the prediction of the rate of reactions, product selectivity and catalytic activity.

„Нанесени катализатори на база никел за частично хидрогениране на хранителни масла”

Резюме: По метода на утаяване/отлагане са получени никел-съдържащи катализатори, нанесени върху диатомит, силикагел и перлит. Различни прекурсори на никелови соли са използвани за получаването на катализаторните прекурсори, които са охарактеризирани чрез физизорбция на азот, Hg-порозиметрия, инфрачервена спектроскопия и рентгенова дифракция. Редуцируемостта е оценена чрез H₂-температурно-програмирана редукция, H₂-хемисорбция и рентгенова фотоелектронна спектроскопия с цел да се охарактеризира химичното състояние на прекурсорите. Това изследване е фокусирано върху изучаването на някои основни фактори за състоянието, дисперсността и редуцируемостта на отложената Ni²⁺ фаза чрез комбинирано използване на споменатите експериментални техники. Изследвано е влиянието на природата на носителя и използването на модификатори върху активността на никел-

съдържащите катализатори при частичното хидрогениране на слънчогледово и соево масло. Данните от физиосорбцията на азот и Hg-порозиметрия показват, че условията на синтез и порестата структура на носителите оказват силно влияние върху текстурните свойства на катализаторните прекурсори. Анализът на инфрачервените и рентгеново-дифракционните спектри показва съществуването на химични структури и фази, които свидетелстват за различната степен на взаимодействие между носителя и активния метал. Изследванията с температурно-програмираната редукция разкриват, че редукционните свойства зависят от използваната никелова сол и нейното взаимодействие с носителя. По-силното взаимодействие на нанесената Ni²⁺ фаза с носителя затруднява редукцията на прекурсорите. Резултатите от хемисорбцията на водород показват присъствие на никелови кристали, с размер вариращ от 5 до 47 нм. Данните от рентгеновата фотоелектронна спектроскопия потвърждават образуването на повърхностни структури с различна сила на взаимодействие и различни размери на никеловите кристали. Резултатите от хидрогенирането показват значителни разлики, зависещи от носителя и модификатора, както и от структурните характеристики на редуцираните прекурсори. Резултатите показват значението на модификаторите за контрола на активността и селективността на процеса на частичното хидриране. Разработените кинетични модели за хидрогениране на соево и слънчогледово масло в присъствие на изследваните каталитични системи се оказаха полезни за прогнозиране скоростта на реакциите, селективността на продуктите и каталитичната активност.

Патент

23. Nino Borchtchoukova, Vyacheslav Feldman, Gennadi Finkelshtain, Slavcho Rakovsky, Margarita Gabrovska, Dimitrinka Nikolova, Lyubima Bilyarska, “Nickel-Based Catalyst For Fuel Cell”, Publ. No US 2017/0263942 A1, Publication date 14.09.2017.

Abstract: The invention relates to a catalyst which is suitable for use in an anode of a fuel cell. The catalyst comprises (i) nickel metal and (ii) at least one metal selected from transition metals and may optionally also comprise (iii) at least one metal selected from alkaline earth metals. Metals (i), (ii) and, if present, (iii) are supported on (iv) a finely divided electrically conductive carrier. The weight ratio (i):((ii)+(iii)) is at least 3: 1.

„Никел базиран катализатор за горивна клетка“

Резюме: Изобретението се отнася до катализатор, който е подходящ за използване като анод в горивна клетка. Катализаторът съдържа (i) метален никел и (ii) поне един метал, избран от преходните метали и може също да съдържа (iii) поне един метал, избран от алкалоземните метали. Металите (i), (ii) и, ако присъства (iii) са нанесени върху (iv) електропроводим носител. Тегловното съотношение (i): ((ii) + (iii)) е най-малко 3:1.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ ИЗВЪН БАЗАТА ДАННИ (WEB OF SCIENCE И/ИЛИ SCOPUS)

24. Маргарита Габровска, Димитринка Николова, Румяна Едрева-Кърджиева, “Никелови катализатори за хидрогениране на растителни масла като суровини за хранително-вкусовата промишленост”, *Списание на Българската академия на науките*, 5 (2013) 29–32. Академично издателство “Проф. Марин Дринов”.

Abstract: It was establish in this study that nickel catalysts supported on a different silicate sources such as diatomaceous earth (a natural product), water glass and silica gel (commercial synthetic materials) are effective catalysts for partial vegetable oils hydrogenation aiming to obtain high-quality hardened oils and fats as raw materials for the food industry. It was shown that the adjustment of the catalyst composition by changing the content of silver modifier offers the possibility to control the detrimental *trans*-fatty acids in the hydrogenated derivatives. The catalyst with higher silver content is proposed as a promising candidate for the selective edible oil hydrogenation catalyst. An improved operational characteristic of the catalyst is a precondition for improving the quality of hydrogenated edible oils and oil products, which is directly related to improving the quality of people’s life.

Резюме: В това изследване беше установено, че никеловите катализатори, нанесени върху различни силикатни източници като диатомитна пръст (природен продукт), водно стъкло и силикагел (търговски синтетични материали) са ефективни катализатори за частично хидрогениране на растителни масла с цел получаване на висококачествени втвърдени масла и мазнини като суровини за хранително-вкусовата промишленост. Показано е, че регулирането на катализаторния състав чрез промяна количеството на модификатора от сребро предлага възможност за контрол на вредните *транс*-мастни киселини в продуктите на хидрогениране. Катализаторът с по-високото съдържание на сребро е предложен като обещаващ катализатор за селективно хидрогениране на растителни масла за хранителни цели. Подобрената операционна характеристика на катализаторът е предпоставка за подобро качеството на хидрогенираните масла и маслопродукти, което е пряко свързано с подобряване качеството на човешкия живот.

25. M. Gabrovska, P. Tzvetkov, K. Tenchev, L. Spasov, J. Krstić, N. Vukelić, D. Jovanović, "Formation of the metallic nickel phase in the Ni/silica gel precursors of vegetable oil hydrogenation catalysts", *Proceedings of the 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, 21–24 September 2010, Belgrade, Serbia, Vol. I (2010) 104–106.

Abstract: Ni/SiO₂ materials with identical composition were synthesized on silica gel obtained at different pH values. The chemical interaction between Ni²⁺-entities and silica results in formation of Ni-phyllsilicate layers on the surface of the carriers. The effect of the silica gel type on the formation of Ni⁰ phase in Ni/SiO₂ systems was studied by powder X-ray diffraction and temperature programmed reduction. The formation of Ni⁰ phase strongly depends on the strength of interactions between Ni²⁺-species and SiO₂ through the Ni-phyllsilicate layers. Ni²⁺-entities are weakly bonded to the surface of silica gels obtained at acidic and alkaline pH values and strongly to the surface of this prepared at neutral pH. The weakly bonded Ni²⁺-species during reduction form larger Ni⁰ crystallites, while the strongly bonded generates the smallest Ni⁰ crystallites. The silica gel obtained at alkaline pH allows both significant reduction of Ni²⁺ ions at 430 °C and the highest metal nickel dispersion on the surface of reduced precursor.

„Формиране на металната никелова фаза в Ni/силикагел прекурсори на катализатори за хидрогениране на растителни масла“

Резюме: Ni/SiO₂ материали с идентичен състав са синтезирани върху силикагел, получен при различни стойности на pH. Химичното взаимодействие между Ni²⁺-структурите и SiO₂ води до формиране на Ni-филосиликатни слоеве на повърхността на носителите. Ефектът от типа на силикагела върху образуването на фаза от Ni⁰ в Ni/SiO₂ системи е изследван чрез прахова рентгенова дифракция и температурно програмирана редукция. Създаването на фазата от Ni⁰ силно зависи от силата на взаимодействие между Ni²⁺-структурите и SiO₂ през Ni-филосиликатните слоеве. Ni²⁺-структурите са слабо свързани към повърхността на силикагелите, получени при кисела и алкална стойност на pH и силно - към повърхността на този, получен при неутрална стойност на pH. По време на редукцията, слабо свързаните Ni²⁺-структури формират по-големи по размер кристалити от Ni⁰, докато силно свързаните генерират най-дребните Ni⁰ кристалити. Силикагелът, получен при алкална стойност на pH, позволява както значителна редукция на Ni²⁺ йоните при 430 °C, така най-висока дисперсност на металния никел на повърхността на редуцирания прекурсор.

26. M. Gabrovska, M. Shopska, D. Nikolova, D. Simeonov, J. Krstić, M. Stanković, D. Jovanović, "Effect of the support on the components interaction in the Ni/silica gel precursors of vegetable oil hydrogenation catalysts", *Proceedings of the 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, 21–24 September 2010, Belgrade, Serbia, Vol. I (2010) 128–130.

Abstract: Ni/SiO₂ materials with identical composition were synthesized on silica gel obtained at three different pH values. The effect of the silica gel type on the interaction of the Ni²⁺-species with the support in the unreduced and reduced Ni/SiO₂ systems was estimated by infrared spectroscopy. The silica gels undergo changes due to the chemical interaction between Ni²⁺-entities and silica, resulting in formation of Ni-phyllsilicate layers on the surface of the carriers. Ni²⁺-species are strongly bonded to the surface of silica gel obtained at neutral pH value and weakly to the surface of those prepared in acidic and alkaline conditions. The differences in the localization of the Ni²⁺-moieties in the pores of the supports is supposed to result in various strength of Ni-O-Si interaction, thus determining the overall reducibility of the studied precursors.

„Влияние на носителя върху взаимодействието на компонентите в Ni/силикагел прекурсори на катализатори за хидрогениране на растителни масла“

Резюме: Ni/SiO₂ материали с идентичен състав са синтезирани върху силикагел, получен при различни стойности на pH. Ефектът от типа силикагела върху взаимодействието на Ni²⁺-структурите с носителя в нередуцираната и редуцирана система Ni/SiO₂ е оценен чрез инфрачервена спектроскопия. В резултат на химичното взаимодействие между Ni²⁺-структурите и SiO₂, силикагелите претърпяват промени, свързани с образуване на Ni-филосиликатни слоеве на повърхността на носителите. Ni²⁺-структурите са силно свързани към повърхността на силикагела, получен при неутрална стойност на pH и слабо към повърхността на тези, приготвени в киселинни и алкални условия. Предполага се, че разликите в разположението на Ni²⁺-структурите в порите на носителите водят до различна сила на взаимодействие Ni-O-Si, определяйки по този начин общата редуцируемост на изследваните прекурсори.

27. D. Nikolova, Pl. Stefanov, J. Krstić, M. Gabrovska, L. Spasov, D. Lončarević, D. Jovanović, "Influence of the reduction temperature on the nickel surface state in the Ni/silica gel vegetable oil hydrogenation catalysts", *Proceedings of the 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, September 24–28, Belgrade Serbia, Vol. I (2012) 172–174.

Abstract: The influence of the reduction temperature on the nickel surface state in the Ni/silica gel vegetable oil hydrogenation catalysts has been examined by XPS study. The nickel catalyst precursors with identical composition ($\text{SiO}_2/\text{Ni}=1.0$) has been synthesized on the three types of silica gel with different pore structures. The XPS data shown that the metallic nickel presence and dispersion are higher at 430 °C reduction temperature in comparison with 530 °C one. It was established that two opposite processes controlled the amount of Ni^0 present on surface. First process is reduction of Ni^{2+} entities ($\text{Ni}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ and/or $\text{Ni}^{2+}-\text{O}(\text{OH})-\text{Si}$) presented in precursor or partially reduced precursors, which increased Ni^0 present on surface. Second process is agglomeration of metallic nickel particles, which decreases amount of Ni^0 on surface.

„Влияние на температурата на редуция върху повърхностно състояние на никела в Ni/силикагел прекурсори на катализатори за хидрогениране на растителни масла“

Резюме: Влиянието на температурата на редуция върху повърхностно състояние на никела в катализаторите за хидрогениране на растителни масла, Ni/силикагел, е изследвано чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Прекурсорите на никеловия катализатор са синтезирани с идентичен състав ($\text{SiO}_2/\text{Ni} = 1.0$) върху три типа силикагели, с различни порести структури. Данните от рентгеновата фотоелектронна спектроскопия показват по-голямо присъствие и по-висока дисперсност на металния никел при редуционна температура от 430 °C в сравнение с тези при 530 °C. Установено е, че два противоположно протичащи процеса контролират количеството на Ni^0 , присъстващ на повърхността. Първият процес е редуция на Ni^{2+} -структурите ($\text{Ni}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ и/или $\text{Ni}^{2+}-\text{O}(\text{OH})-\text{Si}$), присъстващи в прекурсора или частично редуцираните прекурсори, което увеличава количеството на Ni^0 на повърхността. Вторият процес се състои в агломерация на метални никелови частици, което намалява количеството на Ni^0 на повърхността.

28. J. Krstić, M. Gabrovska, D. Lončarević, D. Nikolova, D. Simeonov, M. Stanković, N. Vukelić, “Hydrogenation of sunflower oil over Ni/silica gel catalysts”, *Proceedings of the 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24–28, Belgrade Serbia, Vol. I (2012) 175–177.*

Abstract: Three types of commercial silica gel, denoted SIG-A, SIG-B and SIG-C, distinguish one from another in their texture characteristics, were applied as supports for the synthesis of Ni/SiO₂ sunflower oil hydrogenation catalysts. It was established that the usage of different types of silica gel leads to obtaining of catalysts with different activities following the order: Ni/SIG-A>Ni/SIGC>>Ni/SIG-B. The highest activity of Ni/SIG-A catalyst is due to the facilitated reduction of the Ni^{2+} species at 430 °C and to the creation of adequate number of accessible Ni^0 active sites. The number and the accessibility of Ni^0 active sites are critical parameters for the activity of the catalysts under study.

„Хидрогениране на слънчогледово масло върху Ni/силикагел катализатори“

Резюме: Три типа търговски силикагели, означени като SIG-A, SIG-B и SIG-C, различаващи се един от друг по своите текстурни характеристики, са използвани като носители за синтез на Ni/SiO₂ катализатори за хидрогениране на слънчогледово масло. Установено е, че използването на различни видове силикагели води до получаване на катализатори с различна активност, следваща реда: Ni/SIG-A > Ni/SIGC >> Ni/SIG-B. Най-високата активност на катализатор Ni/SIG-A се дължи на улеснената редуция на Ni^{2+} -структурите при 430 °C и създаването на адекватен брой достъпни активни места от Ni^0 . Броят и достъпността на активните места от Ni^0 са критични параметри за активността на изследваните катализатори.

29. M. Gabrovska, D. Nikolova, M. Shopska, P. Tzvetkov, L. Spasov, D. Simeonov and D. Jovanović, “Effect of Mg additive on the structure and texture of Ni/SiO₂ precursors of vegetable oil hydrogenation catalysts”, *Proceedings of the 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22–26, Belgrade Serbia, Vol. I (2014) 235–238.*

Abstract: The effect of Mg addition on the structure and texture of Ni/SiO₂ precursors synthesized using two types of different commercial silica gel, denoted as SIG-A and SIG-C, has been examined applying X-ray diffraction, Infrared spectroscopy, and N₂ physisorption techniques. It was found that modification by Mg brings about coexistence of Ni and Ni,Mg phyllosilicate phases, the latter being better crystallized in the MgNi/SIG-A sample. It was clarified that the MgNi/SIG-C sample is a promising material for vegetable oil hydrogenation catalysts due to its suitable pore system.

„Ефект на добавката от Mg върху структурата и текстурата на Ni/SiO₂ прекурсори на катализатори за хидрогениране на растителни масла“

Резюме: Ефектът от добавянето на Mg върху структурата и текстурата на Ni/SiO₂ прекурсори, синтезирани с помощта на два различни типа търговски силикагели, означени като SIG-A и SIG-C, е изследван чрез рентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия и физиосорбция на азот. Установено е, че модифицирането с Mg води до съвместно съществуване на Ni и Ni,Mg филосиликатни фази, като

последната е по-добре кристализирана в образец MgNi/SIG-A. Показано е, че поради подходящата си пореста система, образецът MgNi/SIG-C е обещаващ прекурсорен материал на катализатор за хидрогениране на растителни масла.

30. V. Radonjić, J. Krstić, D. Lončarević, M. Stanković, D. Jovanović, N. Vukelić, D. Nikolova, M. Gabrovska, “Synthesis and textural characteristics of nickel based catalyst supported on perlite”, *Proceedings of the 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22–26, Belgrade Serbia, Vol. I (2014) 272–275.*

Abstract: Nickel supported on perlite was synthesized by precipitation-deposition method of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution with Na_2CO_3 on three differently prepared expanded perlite with identical composition ($\text{Ni}/\text{SiO}_2=1.1$ and $\text{Ni}/\text{Mg}=10/1$). Investigation was conducted in order to elucidate the possibility of using perlite as a novel support type, for preparation of nickel based precursor catalyst, potentially applicable in vegetable oil hydrogenation process. Different characterization techniques, He-pycnometry, Hg-porosimetry and N_2 -physisorption were used. Determining the precursor texture shows a successfully deposited nickel phase on its perlite support with promising results.

„Синтез и текстурни характеристики на никел-съдържащ катализатор, нанесен върху перлит“

Резюме: Чрез метода на утаяване/отлагане на разтвор на $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Na_2CO_3 са синтезирани прекурсори на никелови катализатори с идентичен състав $\text{Ni}/\text{SiO}_2 = 1.1$ и $\text{Ni}/\text{Mg} = 10/1$ върху три различно обработени перлита. Изследването беше проведено, за да се изясни възможността за използване на перлит като нов тип носител, за получаване на катализатор на основата на никел, потенциално приложимо в процеса на хидрогениране на растително масло. Използвани са различни техники за характеризиране, He-пикнометрия, Hg-порозиметрия и физиосорбция на азот. Обещаващи резултати показва определянето на текстурата на прекурсорите разкривайки успешно отлагане на никеловата фаза върху перлитния носител.

31. J. Krstić, V. Radonjić, M. Gabrovska, D. Nikolova, L. Bilyarska, K. Tenchev and N. Vukelić, “Effect of Mg additive on the vegetable oil hydrogenation activity of Ni/SiO₂ catalysts”, *Proceedings of the 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22–26, Belgrade Serbia, Vol. I (2014) 276–279.*

Abstract: The effect of magnesium addition on activity of Ni/SiO₂ catalysts for sunflower oil hydrogenation, synthesized using two types of different commercial silica gels was studied. It was shown that the presence of magnesium in MgNi/SIG-C catalyst contributes to the formation of appropriate pore system and easy reducible Ni²⁺ species at 430 °C, which generate sufficient number of accessible Ni⁰ active sites. Contribution of different silica gel types on catalytic properties is also recognized.

„Ефект от добавката на Mg върху активността на Ni/SiO₂ катализатори за хидрогениране на растително масло“

Резюме: Изследван е ефектът от добавката на магнезий върху активността на Ni/SiO₂ катализатори за хидрогениране на слънчогледово масло, синтезирани с помощта на два различни типа търговски силикагели. Показано е, че присъствието на магнезий в катализатора на MgNi/SIG-C допринася за образуването на подходяща пореста система и лесно редуцируеми Ni²⁺-структури при 430 °C, които генерират достатъчен брой достъпни активни места от Ni⁰. Приносът на различни типове силикагели върху каталитичните свойства също трябва да се има предвид.

32. M. Stanković, J. Krstić, V. Radonjić, D. Lončarević, M. Gabrovska, D. Nikolova, S. Pavlović, “Effect of nickel salts on the dispersion of nickel and reducibility of supported Ni-Mg catalyst precursors prepared by precipitation-deposition”, *Proceedings of the 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 26–30, Belgrade Serbia, Vol. I (2016) 223–226.*

Abstract: Diatomite supported Ni-Mg catalyst precursors (Ni-Mg/D) with a constant Ni/Mg ratio, prepared by the precipitation-deposition method using different nickel salts, sulfamate, nitrate, chloride, acetate or formate, were studied by hydrogen chemisorptions and temperature programmed reduction (H₂-TPR). The results showed that the dispersion of nickel and the reducibility of the prepared catalyst precursors were different depending upon the counter ion of nickel salt. Among the studied nickel salts, the best results for the dispersion of metallic Ni and reducibility of Ni-Mg/D catalyst precursors were achieved using nickel sulfamate salt.

„Влияние на никеловите соли върху дисперсността на никела и редуцируемостта на нанесени Ni-Mg прекурсори на катализатори, получени чрез утаяване/отлагане“

Резюме: Чрез хемисорбция на водород и температурно-програмирана редукция са изследвани нанесени върху диатомит Ni-Mg прекурсори (Ni-Mg/D) с постоянно съотношение Ni/Mg, получени по метода на утаяване/отлагане, при използването на различни никелови соли, сулфамат, нитрат, хлорид, ацетат или формиат. Резултатите показват, че дисперсността на никела и редуцируемостта на получените

катализаторни прекурсори са различни в зависимост от използваната никелова сол. Сред изследваните никелови соли, най-добрите резултати за дисперсността на металния Ni и редуцируемостта на Ni-Mg/D катализаторни прекурсори са постигнати при използване на никеловата сулфаматна сол.

33. S. Pavlović, B. Kostić, D. Marinković, M. Gabrovska, D. Nikolova, D. Lončarević, M. Stanković, “Structure and morphology of calcined lanthanum doped hydrotalcite”, *Proceedings of 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Proceedings, September 24–28, Belgrade Serbia, Vol. II (2018) 653–656.*

Abstract: Mg-Al hydrotalcites (Mg/Al molar ratio 3/1) doped with varying amounts of lanthanum were prepared using co-precipitation followed by calcination in order to study the effect of lanthanum on their structure and morphology. Samples were characterized by several methods: XRD, FT-IR, SEM-EDS, LDPSA and MIP. It was found that the addition of lanthanum affects the structure and morphology of the obtained metal oxides derived from La-doped Mg-Al hydrotalcites, making it effective dopant for (Mg/Al/La)O type materials, being very promising for various catalytic reactions.

„Структура и морфология на накалени дотирани с лантан хидроталкити“

Резюме: Mg-Al хидроталкити (Mg/Al молно съотношение 3/1), дотирани с различни количества лантан, са получени при сътаяване, последвано от накаляване, за да се проучи влиянието на лантана върху тяхната структура и морфология. Образците са охарактеризирани чрез методите: рентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия, СЕМ с химичен анализ на повърхността, дифракционен анализ на размера на частиците и Hg-порозиметрия. Установено е, че добавянето на лантан към Mg-Al хидроталкити влияе върху структурата и морфологията на получените металните оксиди, което прави лантана ефективна добавка за материали от типа Mg/Al/La)O, много перспективна за различни каталитични реакции.

34. D. Marinković, M. Gabrovska, D. Nikolova, S. Pavlović, B. Milovanović, M. Stanković, “Synthesis and characterization of mixed oxides derivate from Li modified Mg-Al hydrotalcites”, *Proceedings of the 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24–28, Belgrade Serbia, Vol. II (2018) 657–660.*

Abstract: Lithium modified Mg/Al hydrotalcite-like samples with different Li content were synthesized using co-precipitation followed by calcination at 500 °C. The samples were characterized by means of XRD, DRIFTS, SEM-EDS, LDPSA and MIP. Results from this study indicated that the addition of Li modifier influences the change in structural, textural and morphological characteristics, more pronounced in samples with higher lithium content.

„Синтез и охарактеризиране на смесени оксиди, получени от Mg-Al хидроталкити, модифицирани с Li“

Резюме: Литий-модифицирани Mg/Al-хидроталкито-подобни образци с различно съдържание на Li, са синтезирани чрез сътаяване, последвано от накаляване при 500 °C. Образците са охарактеризирани с помощта на рентгенова дифракция, дифузно-отражателна инфрачервена спектроскопия, СЕМ с химичен анализ на повърхността, дифракционен анализ на размера на частиците и Hg-порозиметрия. Резултатите от това изследване показват, че добавянето на Li модификатор оказва влияние върху структурните, текстурни и морфологични характеристики, по-силно изразено при образците с по-високо съдържание на литий.