

**Резюмета на български език на публикациите на
Гл.ас. д-р Радостина Димитрова Палчева, представени за
участие в конкурса за „доцент“ (ДВ, Бр. 67/28.07.2020)**

1. A. Spojakina, K. Jirátová, V. Novak, **R. Palcheva**, L. Kaluža, *Hydrodesulfurization of Different Feeds on CoMo/Al₂O₃ catalyst prepared using Cobalt Heteropolyoxomolybdate*, **Collection of Czechoslovak Chemical Communications** 73(8-9) (2008) 983-999.

IF: 1.137, Q3, 15 т.

CoMo/Al₂O₃ катализатори (Co 1.1 тегл. %, Mo 7.3 тегл. %), получени чрез импрегниране на алуминиев оксид с воден разтвор на амониева сол на кобалтов хетерополиоксомолибдат (NH₄)₃[CoMo₆O₂₄H₆].7H₂O са тествани в реакции на хидродесулфуриране на тиофен, 1-бензотиофен и леки горивни фракции при различни реакционни условия и реактори. Изследвани са техните физико-химични свойства. Получените данни от каталитичните тестове са сравнени с активностите на промишлени катализатори за хидродесулфуриране.

2. **R. Palcheva**, A. Spojakina, L. Dimitrov, K. Jirátová, 12-Tungstophosphoric Heteropolyacid Supported on Modified SBA-15 as catalyst in HDS of thiophene, **Microporous and Mesoporous Materials**, 122 (2009) 128-134.

IF: 3.453, Q1, 25 т.

Синтезирани са NiW катализатори чрез нанасяне на никелова сол на хетерополиволфрамова киселина (Ni_{3/2}PW₁₂O₄₀) на алуминий, титан и волфрам модифициран мезопорест SBA-15 носител (Si/Al(Ti,W) = 20). Източник на волфрам е (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·xH₂O сол. Носителите и катализаторите са характеризирани с N₂ адсорбция, рентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия, дифузно-отражателна спектроскопия, температурно-програмирана редукция и температурно програмирана десорбция. Резултатите от рентгеновата дифракция от малък ъгъл и инфрачервената спектроскопия потвърждават запазването на мезопорестата структура на SBA-15 носител след модифициране с алуминий, титан и волфрам йони. Установено е, че модифицирания с титан или волфрам мезопорест материал повишава редуцируемостта на нанесените NiW катализатори. Катализаторите са тествани в реакцията на хидродесулфуриране на тиофен при атмосферно налягане и 350°C. При NiW катализатор нанесен върху SBA-15, модифициран с волфрам е измерена най-висока конверсия на тиофен в сравнение с NiW катализатори нанесени върху Ti-SBA-15 и Al-SBA-15 носители.

3. **R. Palcheva**, A. Spojakina, K. Jirátová, L. Kaluža, Effect of Co on HDS Activity of Alumina-supported Heteropolymolybdate, **Catalysis Letters**, 137 (2010) 216-223.

IF: 2.307, Q1, 25 т.

Синтезирани са нанесени $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатори чрез импрегниране на $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ сол (12 тегл.% Мо и 0.7 тегл. % Со). Допълнително количество кобалт (до 5 тегл. %) е нанесен предварително върху алуминиевия оксид от воден разтвор на кобалтов нитрат. Катализаторите са изследвани с N_2 адсорбция, рентгенова дифракция, инфрачервена и дифузно-отражателна спектроскопия, температурно-програмирана редукция. Дискутирано е влиянието на кобалта върху фазовия състав и каталитичната активност на CoMo катализатори в реакцията на хидродесулфуриране на тиофен и 1-бензотиофен. Установено е, че каталитичната активност зависи от количеството на предварително нанесения кобалт върху алуминиевия оксид. Най-висока каталитична активност проявява катализаторът с Co/Mo молно отношение равно на 0.27.

4. L. Dimitrov, **R. Palcheva**, A. Spojakina, K. Jirátová, Synthesis and characterization of W-SBA-15 and W-HMS as supports for HDS, **Journal of Porous Materials**, 18 (2011) 425-434.

IF: 1.108, Q2, 20 т.

Синтезирани са волфрам модифицирани HMS и SBA-15 мезопорести материали (Si/W моларно отношение = 40) с използване на натриев волфрамат като източник на волфрам. NiW катализатори са получени чрез импрегниране с воден разтвор на никелова сол на волфрамова хетерополи киселина $\text{Ni}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Синтезираните мезопорести материали и нанесените NiW катализатори са характеризирани чрез S_{BET} , XRD, UV-Vis DRS, FT-IR, TPD of NH_3 , ^{29}Si MAS NMR, SEM и HRTEM. Влиянието на тези носители върху каталитичната активност на NiW катализатори е изследвано в реакцията на хидродесулфуриране на тиофен. Резултатите от инфрачервената и дифузно-отражателна спектроскопия потвърждават включването на волфрамови йони в мезопорестата структура на HMS и SBA-15 материали. Допълнително данните от ^{29}Si MAS ядрено-магнитния резонанс показват относително по-силен ефект от включване на волфрамовия йон в структурата на HMS върху степента на омрежване на силициевия оксид в сравнение с ефекта от включването на W йони в структурата на SBA-15. Каталитичните тестове показват, че мезопорестите оксидни материали модифицирани с волфрам са подходящи носители за NiW катализатори за реакцията на хидродесулфуриране на тиофен. NiW катализатори нанесени на модифицирани мезопорести материали проявяват по-ниска селективност към n-бутан в сравнение с $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор, достигайки около 10% за избраните експериментални условия.

5. E. Krалева, **R. Palcheva**, L. Dimitrov, U. Armbruster, A. Brückner, A. Spojakina, Solid acid catalysts for dehydration of glycerol to acrolein in gas phase, **Journal of Materials Science**, 46 (2011) 7160-7168.

IF: 2.307, Q1, 25 т.

Обемна хетерополи волфрамова киселина ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$) и нанесена върху алуминиев оксид и волфрам модифициран SBA-15 носител (HPW/W-SBA-15, $\text{Si}/\text{W} = 20$) са изследвани като катализатори в реакцията на дехидратация на глицерол до акролеин в температурния интервал 220-300 °C. Носителите и катализаторите са характеризирани с N_2 адсорбция, рентгенова дифракция, сканираща електронна спектроскопия, инфрачервена и дифузно-отражателна спектроскопия, температурно-програмирана десорбция на амоняк (TPD- NH_3). Силата на киселинните места определена чрез TPD- NH_3 следва реда: HPW/W-SBA-15 > W-SBA-15 > $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ > HPW/ γ - Al_2O_3 > γ - Al_2O_3 . Установено е, че силата на киселинните места корелира с каталитичната активност на изследваните образци. Най-активния и селективен образец HPW/W-SBA-15, показва селективност около 75 % към акролеин при близо 100 % превръщане на глицерол в изследвания температурен интервал.

6. R. Palcheva, L. Kaluža, A. Spojakina, K. Jirátová, G. Tyuliev, NiMo/ Al_2O_3 catalysts from Ni heteropolyoxomolybdate and effect of alumina modification by B, Co or Ni, **Chinese Journal of Catalysis**, 33 (2012) 952-961.

IF: 1.964, Q2, 20 т.

Синтезирани са NiMo/ γ - Al_2O_3 катализатори чрез импрегниране на алуминиев оксид с Андерсон тип хетерополимолибдат $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (12 тегл. % Mo и 1.1 тегл. % Ni). Предварително носителът е модифициран с водни разтвори на H_3BO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ преди нанасяне на NiMo съединение. Катализаторите са изследвани с N_2 адсорбция, O_2 хемисорбция, рентгенова дифракция, дифузно-отражателна спектроскопия, инфрачервена спектроскопия, температурно-програмирана редукция, температурно-програмирана десорбция и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Добавянето на кобалт, никел или бор в носителя оказва влияние върху фазовия състав на NiMo катализатори и повишава каталитичната им активност в реакцията хидродесулфуриране на 1-бензотиофен. Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия показва, че предварителното модифициране на носител с никел, кобалт или бор повишава степента на сулфидиране на NiMo катализатори. Най-висока активност проявява NiMo/ γ - Al_2O_3 катализатор с предварително добавен никел в носител.

7. L. Kaluža, R. Palcheva, A. Spojakina, K. Jirátová, G. Tyuliev, Hydrodesulfurization NiMo catalysts supported on Co, Ni and B modified Al_2O_3 from Anderson heteropolymolybdates, **Procedia Engineering**, 42 (2012) 873-884.

SJR:0.188, 10 т.

Най-често катализаторите за хидродесулфуриране се състоят от CoMo и NiMo активни фази, нанесени на γ - Al_2O_3 support. Алуминиевият оксид е предварително модифициран с кобалтов нитрат, никелов нитрат или борна киселина и е нанесен хетерополиоксимолибдат $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Специфичната повърхност и дисперсността на сулфидните фази на катализаторите са определени чрез N_2 адсорбция и O_2 хемисорбция, съответно. Каталитичната активност е измерена в хидродесулфуриране на 1-бензотиофен. Предварителното включване на кобалт, никел или бор в носителя повишава каталитичната активност на нанесената никел-молибденова фаза. Резултатите от инфрачервената и дифузно-отражателната спектроскопия показват частично разлагане на първоначалния NiMo комплекс с формиране на нови повърхностни съединения, включващи хетерополимолибдати и отделни полимерни молибденови съединения. Чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия е установено, че степента на сулфидиране на молибдена е най-ниска за катализаторите получени чрез импрегниране върху немодифициран алуминиев оксид и алуминиев оксид модифициран с бор и най-висока за тези катализатори върху кобалт и никел модифициран алуминиев оксид. Модифицирания с никел алуминиев оксид като носител повишава хидродесулфуриращата активност и дисперсност на NiMo фаза в най-голяма степен, което се свързва с формирането на голям брой активни места.

8. **R. Palcheva**, L. Dimitrov, G. Tyuliev, A. Spojakina, K. Jiráková, TiO_2 nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: characterization and activity, **Applied Surface Science**, 265 (2013) 309-316.

IF: 2.711, Q1, 25 т.

Чрез алкален хидротермален синтез са синтезирани титанови нанотръбички с висока специфична повърхност, които са използвани като носител за NiW катализатори за хидродесулфуриране. Никелова сол на Кегин тип хетерополи волфрамова киселина – $Ni_{3/2}PW_{12}O_{40}$ е нанесена като прекурсор на активни елементи върху титановите нанотръбички. Получените резултати са сравнени с NiW катализатори синтезирани върху носители с висока повърхност - титаниев оксид и алуминиев оксид. Катализаторите са характеризирани с N_2 адсорбция, рентгенова дифракция, дифузно-отражателна и раманова спектроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, температурно-програмирана редукция и електронна микроскопия (HRTEM). Чрез Раманова спектроскопия е установено, че изходната хетерополиволфармова киселина частично се разрушава до полимерни волфрамови съединения. Каталитичните експерименти показват два пъти по-висока конверсия на тиофен на никел-волфрамови катализатори нанесени на титанови нанотръбички в сравнение с нанесени на алуминиев оксид и титаниев оксид. Чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия е установено, че никел-волфрамовите катализатори нанесени на титанови нанотръбички след сулфидиране образуват повече на брой волфрамови оксисулфидни съединения и малки частички от никелов сулфид като резултат от положителния електронен ефект на носителя.

9. L. Li, **R. Palcheva**, K.-J. Jens, Conversion of ethene to propene by a dual function $NiSO_4/Re_2O_7/\gamma-Al_2O_3$ catalyst, **Topics in Catalysis**, 56 (2013) 783-788.

IF: 2.365, Q1, 25 т.

Синтезиран е $\text{NiSO}_4/\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор чрез импрегниране на алуминиев оксид с водни разтвори на NiSO_4 и $[\text{NH}_4][\text{ReO}_4]$. Катализаторът е изследван в реакцията на директно превръщане на етен до пропен при меки условия (50°C , 1 атм). Дезактивирането на катализатора вероятно се дължи на образуването на кокс. Предполага се, че двата каталитични елементи участват в реакцията независимо един от друг.

10. K. Jiratova, A. Spojakina, G. Tyuliev, J. Balabanova, L. Kaluza, **R. Palcheva**, Mechanochemical preparation of alumina-ceria, **Proceeding of the 3rd International Conference on Chemical Technology**, Prague, Czech Society of Industrial Chemistry (2015) 181-187.

Катализаторите съдържащи церий имат важно значение за редица важни каталитични процеси. Тъй като цериевият оксид има ниска термична стабилност и специфична повърхност много изследвания са насочени към подобряване на неговите свойства чрез смесване с други оксиди. Смесените $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ оксиди са съществен елемент от състава на три пътните катализатори, поради способността на церия да повишава капацитета за съхранение на кислорода на катализаторите. Също така цериевият оксид има функция на структурен промотор като повишава стабилността на алуминиевия оксид към спичане. Обещаващ и лесен метод за получаване на оксиди е механохимичният метод. Синтезирани са наноразмерни оксиди - алуминиев оксид, цериев оксид и смесени $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ оксиди със съдържание на цериев оксид 1-18 тегл. % чрез механохимична реакция между алуминиев нитрат и/или цериев нитрат с амониев бикарбонат и добавяне на малко количество вода. Целта е да се изследват химичните процеси, които протичат по време на синтеза на смесените оксиди, взаимодействието между елементите и техния взаимен ефект върху свойствата на получените оксиди. Получените оксиди са изследвани с N_2 адсорбция, рентгенова дифракция, термогравиметричен анализ, температурно програмирана редукция и температурно-програмирана десорбция на амоняк и CO_2 , инфрачервена спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия.

11. **R. Palcheva**, U. Olsbye, M. Palcut, P. Rauwel, G. Tyuliev, N. Velinov, H. Fjellvåg, Rh promoted $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$: Characterization and catalytic performance for methane partial oxidation to synthesis gas, **Applied Surface Science**, 357 (2015) 45-54.

IF: 3.15, Q1, 25 т.

Обемни катализатори с перовскитова структура $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.25, 0.4$) и промотирани с родий (0.5 тегл. %) са тествани в реакцията на получаване на синтез газ чрез селективно окисление на метан при 600°C в импулсна реакция. Перовскитните оксиди са синтезирани чрез „зол-гел“ цитратен метод и са характеризирани с Рентгенова дифракция, Мьосбауерова спектроскопия, Температурно-програмирана редукция, рентгенова фотоелектронна спектроскопия и трансмисионна електронна микроскопия (HRTEM). Резултатите от Рентгеновата дифракция

показват, че синтезираните образци имат перовскитова структура, която се запазва и след температурно-програмирана редукция с водород при 700°C. Данните от Мьосбауерова спектроскопия идентифицират Fe³⁺ йони в две различни координационни обкръжения и Fe⁴⁺ йони. Електронната микроскопия (HRTEM) на перовскитните образци с нанесен родий показва образуването на тънък повърхностен слой от Rh₂O₃. По време на реакцията на метан с родий нанесените оксиди освен CO, H₂, повърхностен кокс се образуват и CO₂, и H₂O. Промотираният с родий перовскитен оксид с x = 0.25 (съдържание на Ga 25 тегл. %) проявява най-висока каталитична активност - 83% при 600°C. Установено е, че CO селективността зависи от редуцируемостта на La_{0.75}Sr_{0.25}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{1-x}Ga_xO_{3-δ} оксиди с перовскитова структура.

12. **R. Palcheva**, B. Pawelec, E. Gaigneaux, J.L. Fierro, S. Damyanova, Redox properties of ceria-alumina oxides, **Bulgarian Chemical Communication**, 47 (2015) 19-24.

IF: 0.349, Q4, 12 т.

Синтезирани са смесени xCeO₂-Al₂O₃ оксиди с различно съдържание на CeO₂ (x = 1–12 тегл. %) чрез импрегниране на γ-Al₂O₃ с воден разтвор на (NH₄)₃[Ce(NO₃)₆]. Изследван е ефекта от количеството на CeO₂ върху структурата, текстурните и окислително-редукционни свойства на смесените xCeO₂-Al₂O₃ оксиди чрез прилагане на следните методи: N₂ адсорбция, рентгенова дифракция и температурно-програмирана редукция. Установено е, че с повишаване количеството на CeO₂ намалява специфичната повърхност и обема на порите. Чрез Рентгенова дифракция е регистрирано увеличаване на средния размер на CeO₂ частички. Редукционните свойства на смесените xCeO₂-Al₂O₃ оксиди са модифицирани чрез последователно третиране в редукираща и окислителна среда. Повишената редуцируемост на смесените оксиди с 6 и 12 тегл.% CeO₂ се свързва с формирането на фаза, която се редуцира при по-ниска температура.

13. **R. Palcheva**, B. Pawelec, E. Gaigneaux, J.L. Fierro and S. Damyanova (2015). Hydrogen Production from Renewable Resources, **Athens: ATINER'S Conference Paper Series**, No: ENV2015-1662.

ISSN: 2241-2891

Изследван е ефекта от количеството на CeO₂ в смесените CeO₂-Al₂O₃ оксиди върху структурата и каталитичните свойства на никел нанесени катализатори в реакцията риформинг на метан с CO₂. Физико-химичните свойства на катализаторите са изследвани чрез N₂ адсорбция, рентгенова дифракция, температурно-програмирана редукция и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Резултатите от рентгеновата фотоелектронна спектроскопия показват съдържание на Ni²⁺ и Ni⁰ йони на повърхността на редуцирани Ni/xCe-Al (x= 0, 1, 3, 6, 12 тегл. %) катализатори. Установено е, че Ni катализатори нанесени на CeO₂-Al₂O₃ оксиди проявяват по-висока степен на превръщане на метан в сравнение с Ni катализатори нанесени на Al₂O₃. Най-активния катализатор в реакцията на риформинг на метан с CO₂ е Ni катализатор с 6 тегл. % CeO₂.

14. K. Jiratova, A. Spojakina, L. Kaluza, **R. Palcheva**, J. Balabanova, G. Tyuliev, HDS activity of NiMo catalysts over Al/Ce mixed oxides prepared mechanochemically, **Chinese Journal of Catalysis**, 37 (2016) 258-267.

IF: 2.736, Q2, 20 т.

Синтезирани са $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ носители съдържащи 1–10 тегл. % Се чрез механохимично третиране на алуминиев и/или цериев нитрат с NH_4HCO_3 . Хетерополимолибдат $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ е използван като прекурсор на активни компоненти за синтеза на нанесени чрез импрегниране NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ катализатори. Физико-химичните свойства на катализаторите са изследвани с химичен анализ, рентгенова дифракция, температурно-програмирана редукция с водород, температурно програмирана десорбция на амоняк, рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Киселинността на катализаторите намалява с повишаване на количеството на церий в носителя. Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия показва, че NiS/MoS отношение намалява два пъти за катализаторите нанесени на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Катализаторът с най-висока активност в реакцията на хидродесулфуриране на 1-бензотиофен е NiMo катализатор нанесен на механохимично получен алуминиев оксид. Концентрацията на повърхностни MoOxSy форми (която е равна на концентрацията на Mo^{5+} йони) постепенно намалява до нула за катализаторите с концентрация на Се ≥ 10 тегл. %. Активността на всички NiMo катализатори нанесени на Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ оксиди синтезирани механохимично е значително по-висока в сравнение с промишлен NiMo катализатор (KF 846 Albemarle).

15. **R. Palcheva**, L. Kaluza, L. Dimitrov, G. Tyuliev, G. Avdeev, K. Jiratova, A. Spojakina, NiMo Catalysts Supported on the Nb Modified Mesoporous SBA-15 and HMS: Effect of Thioglycolic Acid Addition on HDS, *Applied Catalysis A: General*, 520 (2016) 24-34.

IF: 3.942, Q1, 25 т.

Синтезирани и изследвани са Nb модифицирани мезопорести SBA-15 и HMS материали като носители за NiMo катализатори. NiMo катализатори са синтезирани чрез едновременно импрегниране на водни разтвори на амониев хептамолибдат и никелов нитрат. Синтезираните катализатори след накаляване са третирани с воден разтвор на тиогликолова киселина. За сравнение са синтезирани и NiMo катализатори чрез едновременно импрегниране на мезопорестите оксидни материали с водни разтвори на амониев хептамолибдат, никелов нитрат и тиогликолова киселина. Моларното отношение между тиогликоловата киселина и молибдена е 4.0. Носителите и NiMo катализатори са характеризирани с N_2 адсорбция, рентгенова дифракция, електронен микроскоп (SEM), температурно-програмирана десорбция на амоняк, дифузно-отражателна и инфрачервена спектроскопия, рентгенова

фотоелектронна спектроскопия. Каталитичната активност е определена в реакциите на хидродесулфуриране на 1-бензотиофен и тиофен при 350°C. Установено е, че едновременното нанасяне на активните компоненти - никел, молибден и тиогликолова киселина е причина за по-високата активност на катализаторите в сравнение с накалените NiMo образци с последващо третиране с тиогликолова киселина.

16. L. Kaluza, K. Jiratova, G. Tyuliev, D. Gulkova, J. Balabanova, **R. Palcheva**, M. Kostejn, A. Spojakina, Hydrodesulfurization NiMo catalysts over gamma-alumina prepared mechanochemically, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 125 (2018) 319-337.

IF: 1.515, Q3, 15 т.

Нов механохимичен метод на синтез на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ чрез активиране на алуминиев нитрат е избран за синтез на NiMo катализатори за хидродесулфуриране. Използвани са различни техники на импрегниране на разтворени хетерополи- $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и хелатни комплекси - нитрилтриоцетна киселина, амониев хептамолибдат и никелов нитрат. Получените образци са сравнени с NiMo катализатори синтезирани чрез последователно нанасяне на амониев хептамолибдат и никелов нитрат с наляване между нанасянията. Свойствата на носителя и катализаторите са изследвани с N_2 адсорбция, Раманова спектроскопия, температурно-програмирана редукция с водород, O_2 хемисорбция и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Катализаторите синтезирани с нанасяне на двата типа комплекси са 1.5 пъти по активни в реакцията на хидродесулфуриране на 1-бензотиофен (360 °C и 1.6 MPa) в сравнение с катализаторите, получени по конвенционален път. Многообещаващ метод за получаване на високо активни катализатори за хидродесулфуриране нанесени върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ е импрегнирането с $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ комплекс. Този катализатор показва около 1.9 и 1.4 пъти по-висока активност в сравнение с конвенционално синтезирания и търговски NiMo катализатор, съответно.

17. S. Damyanova, B. Pawelec, **R. Palcheva**, Y. Karakirova, M.C. Capel Sanchez, G. Tyuliev, E. Gaigneaux, J.L.G. Fierro, Structure and surface properties of ceria-modified Ni-based catalysts for hydrogen production, Applied Catalysis B: Environmental, 225 (2018) 340-353.

IF: 11.698, Q1, 25 т.

Серия от никелови катализатори нанесени на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и смесени $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксиди с различно съдържание на CeO_2 (1–12 тегл. %) са синтезирани чрез импрегниране. Изследван е ефекта на количеството на CeO_2 върху структурата и каталитичната активност на никелови катализатори в реакцията риформинг на метан с CO_2 . Изследвани са текстурните, структурни и повърхностни свойства на катализаторите в оксидна, редуцирана и след каталитичен тест среда с помощта на различни методи като: адсорбционно-

десорбционни изотерми, рентгенова дифракция, дифузно-отражателна спектроскопия, раманова спектроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, температурно-програмирана редукция с водород/температурно-програмирано окисление, електронен парамагнитен резонанс, електронна микроскопия (HRTEM). За церий съдържащите никелови катализатори е установено промяна в електронното обкръжение на церий и никел в зависимост от съдържанието на CeO_2 и условията на обработка на катализаторите. Наблюдават се $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ и $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ йони в катализаторите в тяхната оксидна, редуцирана и след каталитичен тест форми. Никеловите катализатори съдържащи CeO_2 проявяват по-висока активност и стабилност в сравнение с нанесените на Al_2O_3 катализатори. Разликите в каталитичното поведение на $\text{Ni}/\text{xCeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ образци са свързани с тяхната дисперсност. За церий модифицираните никелови катализатори се наблюдават никелови наночастички с размери от 4.7–6.3 nm, причина за високата каталитична активност и устойчивост към образуване на кокс. Най-висока каталитична активност и стабилност проявява Ni катализатор с 6 тегл. % CeO_2 . Предполага се, че каталитичната активност се дължи на по-високата електронна плътност и достъпност на активните места, причинено от близкия контакт между никеловите и цериеви форми. По-ниската каталитична активност на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор и бързото му дезактивиране се дължи на агломерацията на никеловите частички до 20 nm.

18. **R. Palcheva**, I. Shtereva, Y. Karakirova, G. Tyuliev, S. Damyanova, Physicochemical properties of monometallic Rh and Ni and bimetallic RhNi catalyst materials supported on unmodified and yttrium-modified alumina, Bulgarian Chemical Communication 50 (2018) 3-8.

IF: 0.238, Q4, 12 т.

Изучен е ефекта на Y_2O_3 оксид, добавен в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ върху структурата, повърхностните и редукиционните свойства на нанесени монометални Rh, Ni и биметални RhNi катализатори. Използвани са различни методи за тяхното физикохимично характеризирание: N_2 адсорбция, дифузно - отражателна и рентгенова фотоелектронна спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) и температурно програмирана редукция. Установено е, че в накалените образци, Ni^{2+} йони са в октаедрично и тетраедрично обкръжение, съответстващо на това в NiO и NiAl_2O_4 съединения. Присъствието на двойка йони $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ е регистрирано с помощта на ЕПР в оксидни Ni-съдържащи образци. Наблюдавано е силно взаимодействие между Ni и Y_2O_3 , проявяващо се в по-трудна редукция на никеловите оксидни частици. Промотиращият ефект на Rh върху високата редуцируемост на NiO до Ni^0 се дължи на спиловер ефект на благородния метал.

19. K. Jiratova, A. Spojakina, J. Balabanova, **R. Palcheva**, G. Tyuliev, Y. Karakirova, Deep oxidation of ethanol over SiO_2 -supported MoV heteropoly acids modified with palladium, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 125 (2018) 901-922.

IF: 1.515, Q3, 15 т.

Синтезирани са нанесени на силициев оксид Mo и MoV катализатори с импрегниране на хетерополи киселини (HPA) и промотирани с паладий. Образците са тествани в реакцията на пълно окисление на етанол. Катализаторите са характеризирани чрез химичен анализ, N₂ адсорбция, инфрачервена и дифузно-отражателна спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс, температурно-програмирана редукция с водород, температурно-програмирана десорбция на амоняк и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Нанесените Mo и MoV катализатори проявяват сравнима каталитична активност в реакцията на пълно окисление на етанол (при специфична скорост 20 l g⁻¹ h⁻¹, T₅₀ температура се променя в границите от 126 до 179 °C). Pd промотираните Mo (MoV) катализатори проявяват по-висока каталитична активност и селективността се променя. Образването на ацеталдехид намалява и не се наблюдава формиране на CO. Синтезираните Pd/HPA/SiO₂ материали са обещаващи катализатори за пълно окисление на етанол, дължащо се на тяхната оптимална киселинност и висока окислително-редукционна способност.

20. **R. Palcheva**, L. Kaluža, J. Moravčík, G. Tyuliev, L. Dimitrov, K. Jiratova, G. Avdeev, K. Tenchev, A. Spojakina, NiMo catalysts supported on Al-based mixed oxide prepared by hydrothermal method: effect of Zn/Al ratio and addition of silica on HDS activity, *Catalysis Letters*, 150 (2020) 3276-3286.

IF: 2.482, Q2, 20 т.

Изследван е ефекта на Zn/Al отношение и добавянето на SiO₂ към смесените Al-Zn оксиди върху структурата и каталитичните свойства на NiMo катализатори в реакцията на хидродесулфуриране на тиофен. NiMo катализатори са синтезирани чрез едновременно импрегниране на никелов ацетат и 12-хетерополи молибденова киселина върху Al-Zn_x оксиди (с x = Zn/Al отношение 0.05–0.57) и Al-Zn_{0.16}-Si оксид, получени чрез хидротермален синтез при 180°C. Колоидния SiO₂ оксид е добавен към Al-Zn_x оксиди (Si/Al = 0.3 отношение), за да модифицира текстурните и структурни свойства на NiMo катализатори. Материалите са характеризирани с N₂ адсорбция, рентгенова дифракция, сканираща електронна микроскопия, инфрачервена и дифузно-отражателна спектроскопия, температурно-програмирана редукция и десорбция, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, трансмисионна електронна микроскопия (HRTEM) и са тествани в реакцията конверсия на тиофен при 280–400 °C и 1.0 MPa. Установено е, че специфичната повърхност на носителите накалени при 500 °C, намалява с повишаване на Zn/Al отношение като резултат от формиране на ZnAl₂O₄. След импрегниране на Al-Zn носители с NiMo активни компоненти, количеството на повърхностния молибден в октаедрична координация нараства при Zn/Al = 0.21 отношение. При това отношение се наблюдава и максимум в хидродесулфуриращата активност. Добавянето на силициев оксид към Al-Zn смесени оксиди (Zn/Al = 0.16) повишава активността на NiMo катализатор. Вероятна причина за активността на катализатора е образуване на повече на брой Ni(Zn)-Mo-S активни форми, показано чрез рентгенова дифракция и трансмисионна електронна спектроскопия.