# АВТОРСКА СПРАВКА ЗА НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ
## извън хабилитационния труд

**НА ДОЦ. Д-Р ДИМИТРИНКА АЛЕКСИЕВА НИКОЛОВА**
**ПО ПРОЦЕДУРА ЗА ЗАЕМАНЕ НА АКАДЕМИЧНАТА ДЛЪЖНОСТ „ПРОФЕСОР“**
**(ДВ, БР. 82 от 07.10.2025)**

## ГРУПА ОТ ПОКАЗАТЕЛИ Г (5-10)

Научни публикации и трудове в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), оценени съгласно Scimago Journal Rank

Авторска справка за научните приноси извън хабилитационния труд включва 12 публикациите (Q1-5 бр., Q2-2 бр., Q3-1 бр., Q4-4 бр.), 1 глава от книга и 1 патент.

Авторска справка посветени на фундаментални и приложни изследвания изследванията за дизайн на по-ефективни и перспективни метални и металооксидни системи, с фокус опазване на човешкото здраве и повишаване качеството на живот, както и приложение в енергетиката.

Основна част от пубикациите са посветени на разработване и изследване на съутаени никел-съдържащи катализаторни композиции (*изградени предимно върху хидроталкитна структура*) с приложение за процеса на частично хидрогениране на растителни масла до висококачествени втвърдени масла и мазнини като суровини използвани в хранително-вкусовата промишленост, както и за производство на водород и пречистване на водородни газови смеси чрез сух реформинг на метан, дехидрогениране на етанол, конверсия CO до $CO_2$, метаниране на $CO_2$. Представени са и изследвания върху катализатори за отстраняване на синтетични багрила от промишлени отпадъчни води и пречистване на въздуха чрез каталитично разграждане на озон.

Авторска справка извън хабилитационния труд е структурирана в три изследователски направления:

1. **Разработване и изследване на ефективни катализатори за производство на здравословни храни:**
   - Частично хидрогениране на растителни масла
2. **Разработване и изследване на ефективни катализатори за получаване и пречистване на горива и производство чиста енергия:**
   - Конверсия на CO с водна пара;
   - Сух реформинг на метан;
   - Метаниране на $CO_2$;
   - Дехидрогениране на етанол;
   - Алкални горивни клетки;
3. **Разработване и изследване на ефективни катализатори за чиста и безопасна индустрия:**
   - Отстраняване на синтетични багрила от промишлени отпадъчни води;
   - Пречистване на въздух чрез каталитично разграждане на озон;

## **НАПРАВЛЕНИЕ 1**. РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЕФЕКТИВНИ КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ЗДРАВОСЛОВНИ ХРАНИ

***Разработване и изследване на никел-съдържащи катализатори за частично хидрогениране на растителни масла*** (*публикации № 3, 17 и научен труд № 22*)

Обект разработването на една актуална тематика, която е успешно развивана в рамките на международното сътрудничество (ЕБР) между Института по катализ и Института по химия, технология и металургия към Университета в Белград, Център по катализ и инженерна химия, Сърбия. Тези изследвания са фокусирани върху дизайна на наноразмерни, високо активни и селективни Ni-съдържащи катализатори с усъвършенствани експлотационни свойства, свързани както с повишаване на хидрогениращата активност, така и с намаляване на вредните *транс*-мастни и наситени мастни киселини в продуктите на реакцията, водещо до повишаване качеството на хидрогенираните масла и маслопродукти. Избрани са синтетични силикатни носители като силикагели, като по този начин са елиминирани недостатъците на природните силикатни източници (разлики в състава между отделните партиди и съдържание на различни метали, което налага процедури на механична, химична, термична и др. обработки).

Работната форма на катализаторите е постигана чрез *ex-situ* редукция на съответните прекурсори при 430 °C (без предварително накаляване до оксидна форма) водород с чистота 99.999% и суспендиране в течно рафинирано масло. Така получените каталитични маси (суспензии) са изпитвани за активност в лабораторен автоклав при 160 °C.

В глава от книга (***научен труд 22***) са обобщени изследвания на никелови катализатори с различни носители, природни - диатомит, както и синтетични като перлит. Направена е оценка на влиянието както на носителя, така и на модифициращи добавки от магнезии ($SiO_2$/Ni=1.0 и Mg/Ni=0.1) и сребро (0.16, 1.55 и 5.88 т. % Ag) върху състоянието, дисперсността и редуцируемостта на депозираната $Ni^{2+}$ фаза. Установено е, че условията на синтез и порестата структура на носителите определят текстурните характеристики на прекурсорите, а различната природа на използваните никелови соли води до вариращa степен на взаимодействие между металната фаза и носителя. По-силното метал-носител взаимодействие затруднява редукцията на прекурсорите. Хемосорбционните резултати показват формиране на никелови кристалити с размери между 5 и 47 nm, което е потвърдено и чрез XPS. Каталитичните изпитвания при частично хидрогениране на слънчогледово и соево масло подчертават ключовата роля на модификаторите за контрол върху каталитичните свойства, особено по отношение на селективността в процеса на частично хидрогениране. Среброто инхибира хидрогениращата активност, като този ефект става по-изразен при по-високо съдържание. Модификацията със сребро позволява повишаване на селективността към *cis* изомерите, но катализаторът е по-малко активен от немодифицирания катализатор при частичното хидрогениране на соево масло.

Разработените кинетични модели се доказават като полезен инструмент за предсказване на скоростта на реакциите, селективността и каталитичната активност на изследваните системи.

***Публикация 3*** отразява изследванията при използване на магнезий като структурен промотор в Ni/SIG при носители като микропорест (SIG-A, 777 $m^2/g$) и мезопорест (SIG-C, 387 $m^2/g$) тип силикагели. Целта на модифицирането е да се подобрят експлоатационните качества на Ni/$SiO_2$ катализатори, чрез частично изоморфно заместване на $Ni^{2+}$ с $Mg^{2+}$ йони. Направен е сравнителен анализ на съутаени немодифцирани и Mg-модифцирани прекурсори с идентичен състав ($SiO_2$/Ni=1.0 и

Mg/Ni=0.1). Установено е формирането на съвместно съществуващи Ni и Ni,Mg слоести структури от филосиликатен тип, различаващи се по кристалност, текстурни параметри, сила на взаимодействие с носителите и редуцируемост. Сравняването на хидрогениращата активност, оценена чрез промяната на индекса на рефракция (ИР) на изходното масло като функция на реакционното време и количеството консумиран водород разкрива промотиращия ефект на въвеждането на магнезий при следната последователност: NMgi/SIG-C>MgNi/SIG-A>Ni/SIG-A>Ni/SIG-C. Имайки предвид идентичното съдържание на Ni в катализаторите, както и факта, че активирането (редукция с водород) се извършва при една и съща температура, то най-високата хидрогениращa активност на катализатор MgNi с носител мезопорестия SIG-C се дължи на образуването на лесно редуцируеми $Ni^{2+}$-O структури, които генерират по-голям брой активни центрове от метален никел на повърхността на редуцирания катализатор. От друга страна, полидисперсният характер на разпределението на порите по размер в цялата мезопореста област на прекурсор MgNi/SIG-C позволява да се избегнат дифузионните ограничения, а по-големият среден диаметър на порите разрешава бърза дифузия на триглицеридните молекули през порестата система на катализатора, което предизвиква по-висока скорост на реакцията и по-висока хидрогениращa активност. По-ниската активност на катализатора при използване на микропорест (SIG-A) се обяснява с два фактора: **(i)** присъствие на стабилна Ni-филосиликатна структура, с което се затруднява редукцията на $Ni^{2+}$-O структурите и **(ii)** наличие на два пъти по-висока микропорьозност в сравнение с MgNi/SIG-C. Тази пореста система от една страна е предпоставка за поява на дифузионни ограничения, а от друга, затруднява участието на триглицеридните молекули в реакцията поради намален достъп до повърхностно-активните центрове. При изследването на мастно-киселинния състав на хидрогенираното масло е установена висока C18:1-*cis* олеинова селективност и висока степен на насищане на линоловата киселина (C18:2-*cis*) при катализатор MgNi/SIG-C в резултат на бързата дифузия на триглицеридните молекули през порите на катализатора. Разкрито е, че образуваните C18-*trans* мастни киселини са 46% по-малко в сравнение с катализатор MgNi/SIG-A, което се дължи на затруднената дифузия на реактантите през порите на катализатора, имайки пред вид, че *trans*-мастните киселини се образуват тогава, когато триглицеридите се десорбират от катализаторната повърхност без да бъдат хидрогенирани. В частично хидрогенираното слънчогледово масло при участието на катализатор MgNi/SIG-C е регистрирано и умерено съдържание на наситената стеаринова киселина (C18:0). Очевидно е, че участието на добавката от Mg дава възможност да се контролира хидрогениращата активност, количеството на стеаринова киселина и нивото на *cis/trans* изомеризацията, съчетано с подходящата мезопореста структура на силикагел тип-С.

Новите изследвания в ***публикация 17*** са свързани с въвеждането на трети компонент 1 т.% $CeO_2$ в състава на $MgNi/SiO_2$ катализатор. Мотивировката са наши постижанея за стабилизиране на металните частици Ni на $Ce^{3+}$ места, както и тяхното равномерно разпределяне върху редуцирана повърхност на $CeO_2$, като по този начин хидрогениращата активността и *cis-trans* селективност на катализатора $MgNi/SiO_2$ да се подобрят. Приложени са два подхода на синтез чрез съвместно утаяване върху мезопорест силикагел тип-С: **(i)** получаване на модифициран на $CeO_2$-силикагел и последващо съвместно отлагане на Ni-Mg върху него (MgNi/CeSIG); **(ii)** $CeO_2$ като компонент чрез съвместно отлагане Ni-Mg-Ce върху чист силикагел (CeMgNi/SIG). Оценката на структурата, редуцируемостта, както и на повърхностните и електронните състояния на катализатора $MgNi/SiO_2$, дотиран с $CeO_2$, е извършена с помощта на прахова рентгенова дифракция (PXRD), сканираща електронна микроскопия с дисперсионен рентгенов спектроскопски анализ (SEM-EDS) и рентгенова

фотоелектронна спектроскопия (XPS), комбинирани с високорезолюционна трансмисионна електронна микроскопия (HRTEM), редукция с водород с програмируемо нагряване ($H_2$-TPR) и $H_2$-хемосорбция. Детайлният физикохимичен анализ и проведените каталитични измервания дефинираха следните постижения:

- Начинът на въвеждане на церия в катализаторната композиция е определящ фактор.
- Използването му като модификатор на $SiO_2$ носителя промени селективността към C18:1-*цис* и C18:0 мастни киселини, повишава *cis/trans* селективността на катализатор MgNi/CeSIG;
- Въвеждането на церия като компонент подобрява хидрогениращата активност на катализатор CeMgNi/SIG.
- Съвместното използване на Mg и $CeO_2$ като компоненти на катализатора $Ni/SiO_2$ осигурява достъпност на металния Ni, реконструкция на структурата и повърхностните свойства и по този повишават хидрогениращата активност и *cis/trans* селективността;

Структурно инженерство на никел-съдържащи катализатори за частично хидрогениране на растителни масла чрез $CeO_2$ е постижимо. Предложен е перспективен подход за подобряване на активността при хидрогениране, както и за регулиране на *cis* и *trans* мастните киселини в продуктите от частичното хидрогениране на слънчогледово масло. Част от резултатите са включени в дипломна работа за степен „бакалавър“ на техник-химия Евангелия Петрова, студент в ХТМУ-София, защитена с отличен през 2024 г.

Изследванията върху разработване на катализатори за частично хидрогениране на растителни масла за хранителни цели показват важността на използваните модификатори не само върху структурните характеристики на редуцираните прекурсори, но и разкриват възможността за контролиране на активността на катализаторите и селективността на процеса съгласие със съвременната концепция за производство на здравословни храни.

## **НАПРАВЛЕНИЕ 2. РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЕФЕКТИВНИ КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА ЧИСТА ЕНЕРГИЯ И ГОРИВА**

***Разработване и изследване на катализатори за конверсия на CO с водна пара до $CO_2$ и $H_2$*** (*публикации № 10, 11, 18*)

В това направление са разгледани ниско-температурни катализаторни системи за конверсия на CO до $CO_2$ с водна пара за производство на чист водород.

В ***публикация 10***, съвместно утаени NiAl и NiMgAl слоести двойни хидроксиди (LDH) са синтезираин при молно съотношение $M^{2+}/Al^{3+}$=2.5/1 ($M^{2+}$=$Ni^{2+}$+$Mg^{2+}$ или $Ni^{2+}$) и впоследствие промотирани със злато, с цел да бъдат изследвани като катализатори и носители на златни частици при производството на водород. Златата е нанесено в количества 0.8, 1.6 и 2.4 т.% Au чрез върху NiAl LDH, както и 2.4 т.% Au върху NiMgAl LDH чрез отлагане-утаяване (*deposition-precipitation*). Частичната замяна на Ni с Mg доведе до по-слаба активност на NiMgAl и Au/NiMgAl катализаторите в сравнение с аналогичните NiAl системи. Проведените фидикохимични изследвания преди и след каталитични измервания показват, че частичната изоморфна замяна на $Ni^{2+}$ с $Mg^{2+}$ в NiAl LDH води до аморфизиране на слоестата структура, увеличаване на специфичната повърхност и формиране на по-малки таковитоподобни (TKl) и Au частици в пробите NiMgAl и Au/NiMgAl. Присъствието на Mg оказва стабилизиращ ефект, като намалява редуцируемостта на $Ni^{2+}$ и повишава термичната устойчивост на NiMgAl LDH, което

води до образуване на активните Ni видове при по-високи температури. По време на каталитичната реакцията слоестата структура на всички проби се разрушава напълно, съпроводено с фазова трансформация към NiO. Наличието на TKl фаза в повечето отработени катализатори свидетелства за структурна нестабилност на формираната NiO фаза. Добре организираната TKl структура в синтезираните NiAl и 2.4 т.% Au/NiAl проби се трансформира в по-кристална и стабилна NiO фаза. Намаленото съдържание на $Ni^{2+}$ вследствие на заместване с $Mg^{2+}$, както и частичното инкорпориране на $Ni^{2+}$ в регенерираната TKl структура, обуславят умерената каталитична активност на злато-модифицирания NiMgAl катализатор, поради недостатъчния брой каталитично активни центрове. Получените резултати ясно показват, че производството на водород е значително повлияно от съдържанието на никел, присъствието на магнезий и количеството злато в катализаторите. Катализаторите на основата на NiAl, съдържащи най-високото количество злато, демонстрират най-добри каталитични показатели, благодарение на по-големия брой активни центрове. В рамките на тези изследвания е установен подход за оптимизиране на състава чрез прецизно регулиране на съотношението Ni–Mg–Al, като съдържанието на магнезий в LDH се оказва ключово за постигане на балансирана каталитична активност по отношение на активирането на CO и дисоциацията на $H_2O$.

За подобряване на активността, изследванията с нано-структурирани NiAl слоести двойни хидроксиди (LDH) са продължени в ***публикация 11***, чрез прилагане на модифициране с въвеждане на $CeO_2$ в Au/NiAl катализатор (1, 3 и 5 т.% $CeO_2$). Отлагането на церия върху NiAl-слоестата структура е приложен е установен подход за директно формиране на $CeO_2$ чрез утаяване на $Ce^{3+}$ йони от $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ с разтвор на натриева основа при pH 12 и стайна температура. Процедурата е адаптирана от нашата научна група чрез анализ на ефекта от концентрацията на NaOH (0.1M и 1M разтвори) за получаване на добре дефинирана структура на нанесения $CeO_2$ в 5 тегловни % върху NiAl-LDH. Анализирана е и необходимостта от допълнително калциниране при 250 °C за 2 часа в условията на околна въздушна среда. Подхода включи XRD анализ както на структурата на синтезиран по тази процедура на чист $CeO_2$, така и стабилността на таковито-подобната структура в 1M NaOH. Утвърдено е запазване на слоестата структура. Сравнението на PXRD структури на изсушени и калцинирани Ce-дотирани NiAl проби разкри добре запазена слоеста структура, когато утаяването на $Ce^{3+}$ йони е извършено с 1M NaOH. Очевидно е, че 1M NaOH като утаяващ агент е по-подходящ за отлагане на церий върху NiAl-LDH, защото допринася за получаване на по-добре дефинирани структури в сравнение с разтвора с по-ниска концентрация на 0.1M NaOH. Резултатите потвърждават твърдението, че окисляването на $Ce^{3+}$ до $Ce^{4+}$ йони все още се случва във влажната утайка. Приложеният метод ни позволи получаване на $CeO_2$ фаза и запазване на слоестата структура на NiAl, като се избягва необходимостта от използване на покривен лиганд, хидротермална обработка или калциниране. Модифицирането на NiAl-LDH е извършено с 1, 3 и 5 т.% $CeO_2$ и е изследвана на ролята на въвеждането на $CeO_2$ върху фазовия състав, структурните, текстурните и повърхностните свойства, редукционното поведение и каталитичната активността на злато-съдържащите NiAl LDH. Установено е, че:

- Разработеният подход за нанасяне на $CeO_2$ фаза с добра кристалност позволява едностепенен метод, като се избягва калцинирането, което опростява процедурата за приготвяне на катализатора, както и запазване на слоестата структура на NiAl LDH;
- Модифицирането на NiAl LDH с $CeO_2$ не води нито до подобряване на редуцируемостта, нито до повишаване на ефективността на катализатора;

- Едновременното присъствие на злато и церий има благоприятен ефект, като 3 т.% $CeO_2$ осигурява най-висока дисперсия на златните частици в използвания катализатор в Au/CeNiAl и дефинира този състав като каталитично най-активен и стабилен.

Злато-нанесен катализатор е изследван като е проектиран с носител $TiO_2$, модифициран с церий (Ce-$TiO_2$), синтезиран по два подхода: **(i)** със зол-гел метод; **(ii)** механохимично смесване; при количеството на церия 1, 3 и 5 т.% $CeO_2$ (***публикация 18***). Катализаторите модифицирани с церий показват значително по-добра производителност в сравнение с аналогичния Au/$TiO_2$ без церий и достигат максимална конверсия на CO от 90-93 % при ниска реакционна температура 180 $^oC$ спрямо 75 % при немодифицирания. Повишаването на активността е свързано с взаимодействията между Ce-Ti и модифицирането на структурните и електронните свойства, които благоприятстват дисоциацията на водата. Тези изследвания предоставят нови данни върху връзките структурата-функционалност на катализаторите Au/Ce-$TiO_2$ за реакцията КВОВП като: **(1)** образуването на дефектни фази $Ti_4O_7$ и $Ce_{11}O_{20}$ се случва по време на получаване на катализатора със зол-гел метод; **(2)** добре дефинирана цериева фаза открита в носителите Ce-$TiO_2$ получени механохимично смесване, подпомага преференциалното отлагане на злато. Всички тези структури допринасят за подобрената активност на златните катализаторите и постигната чрез настройване на физикохимичните свойства на носителя.

***Разработване и изследване на катализатори за сух реформинг на метан*** (*публикация № 16*)

Никел-съдържащи катализатори с хидроталкито-подобна структура NiAl-HT са изследвани в реакцията на сух реформинг на метан (DRM) за производство на синтез-газова смес от $H_2$ и CO в молекулно съотношение 1:1 чрез превръщане на $CO_2$ и $CH_4$ (***публикация 16***). Съставът на NiAl-HT е при атомно съотношение $Ni^{2+}/Al^{3+}$=2.5 е приготвен чрез съвместно утаяване на нитратни прекурсори на Ni и Al, след което е модифициран чрез добавяне на 1 т.% Ce и/или 3 т.% Au. Съставът на разработвания катализатор е аналогичен NiAl-HT катализатори модифицирани с $CeO_2$ и Au, изследвани каталитичните свойства в реакцията на конверсия на CO (water–gas shift reaction). Приложен е иновативният подход за директно отлагане на церия върху NiAl-слоестата структура директно под формата на $CeO_2$ чрез утаяване на $Ce^{3+}$ йони от $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ с 1M NaOH, чиято процедура е подобрена от нашата научна група (***публикация 11***). За да се избегне агрегация на церия и да се запази HT структурата на прекурсора, е използвано само 1 т.% Ce. Каталитичната активност при DRM на получените проби (NiAl, Ce/NiAl, Au/NiAl и Au/Ce/NiAl) след високотемпературно калциниране беше оценена и корелирана със структурните и електронните им свойства. Установено е, че катализаторния състав съчетаващ едновременно Au и $CeO_2$, Au/Ce/NiAl катализатора, силното взаимодействие между златото и церия, подобрява кислородната подвижност в NiAl-HT и адсорбцията на $CO_2$, като по този начин би благоприятствало отстраняването на образувания въглерод върху катализаторната повърхост. Следователно всеки метод на синтез, който осигурява стабилно закрепване на златото в структурата на катализатора и възпрепятства неговата повърхностна сегрегация, би могъл да бъде обещаващ за получаването на катализатор с по-добра DRM активност.

***Разработване и изследване на катализатори за метаниране на $CO_2$*** (*публикация № 4*)

Каталитичното хидрогениране на въглеродните окиси до метан (метаниране) е ефикасен метод за конверсия и оползотворяване на въглеродни емисии, което го прави ключова технология в стратегиите за декарбонизация и кръгова въглеродна икономика.

Съутаени Ni-Al слоести двойни хидроксиди като прекурсори на катализатори за метаниране на $CO_2$ са дефинирани като алтернатива на конвенционалните никелови катализатори. Направена оценка на ефекта от вида на двувалентния метал (Ni или Co) върху структурата, фазовия състав, термичната стабилност и редуцируемостта на съутаени Ni-Al LDH и Co-Al LDH при молно съотношение $M^{2+}/Al^{3+}$=3.0, където $M^{2+}$ = $Co^{2+}$ или $Ni^{2+}$ (***публикация 4***). Метаниращата активност е анализиран при промяна на температурата на *in situ* активиране-редукция при 400, 450, 530, и 600 °C, реакционната температури (220–400 °C) и обемната скорост (от 3000 до 22000 $h^{-1}$) в реакционна газова смес $CO_2/H_2/Ar$ (0.65/34.35/65 об.%). При реакционни температури между 400 и 320 °C катализаторите хидрогенират $CO_2$ в интервала 0–10 ppm при всички температури на редукция и обемни скорости. Както бе споменато по-горе, при реакционна температура 300 °C, катализатор NiAl3.0 хидрогенира $CO_2$ под 4 ppm дори при висока обемна скорост 22000 $ч^{-1}$, независимо от температурата на редукция. За разлика от него, катализатор CoAl3.0 показва много ниска метаниращa активност след редукция при ниска температура 400 °C. При висока температура на редукция 600 °C двата катализатора показват близка активност. Сравняването на метаниращата активност при остатъчно съдържание на $CO_2$ от 10 ppm разкрива приоритета на катализатор NiAl3.0, който при реакционни температури в интервала 280–240 °C остава по-активен от кобалтовия аналог при всички изследвани температури на редукция и обемни скорости. Разкрито е стабилизиране на $Co^{2+}$ йоните в шпинелната $CoAl_2O_4$ структура при 350 °C, което затруднява редукцията им до метално състояние. Само малка фракция $Co^{2+}$ йони се редуцират, което води до недостатъчно количество от активна метална кобалтова фаза на повърхността и е причина за ниската метаниращa активност на катализатор CoAl3.0, особено при по-ниски температури на редукция. Останалата част $Co^{2+}$ йони са включени в стабилен и трудно редуцируем кобалтов алуминат $CoAl_2O_4$. Както беше установено, взаимодействието между $Ni^{2+}$ и $Al^{3+}$ йоните от катализатор NiAl3.0 осигурява формиране на лесно редуцируеми $Ni^{2+}$-O структури, което благоприятства активността на катализатора при същите температури на редукция.

***Разработване и изследване на катализатори за дехидрогениране на етанол*** (*публикация № 9*)

При работа в ***публикация 9*** са изследвани Cu катализатори, промотирани с Ni и поддържани върху метал-модифициран калциниран хидроталкит, с цел подобряване на стабилността на Cu катализаторите. Предложен е едностепенен подход на синтез за получаване на двуметални Cu–Ni катализатори, базирани на едностепенно формиране на слоести двойни хидроксиди, съдържащи Cu, Ni, Mg и Al. Изследва се ефектът на атомното съотношение Ni/Cu и общото количество метали върху каталитичната активност, селективност и стабилност при дегидрогениране на етанол. Сравнени са седем катализатора xNi–yCu/Mg(Al)(Ni)(Cu)O (x=0.5 или 1 т.%; y= 0, 5, 10 или 20 т.%). Като референтен катализатор е тестван и 10 т.% Cu/Mg(Al)(Cu)O без промотиране. Установено е, че промотирането с Ni увеличава броя на молекулите на реагента, превърнати в продукт на активен център за единица време (*turn-over frequency, TOF*) на катализаторите на базата на Cu. Това се дължи на по-ниската температура на редукция на NiO постигната при активиране и дисоциация на водорода от Cu метални частици (*$H_2$ spillover*), което прави повече Ni атоми достъпни за включване в Cu фазата и получаване

на работната форма NiCu сплав на катализатора. Наблюдавани са два режима на деактивация: бърза деактивация в първите часове на работа, по време на която селективността към ацеталдехид се увеличава, последвана от по-бавна деактивация. Физикохимичен анализ показва, че формирането на повърхностен въглерод и синтероване вероятно са причината за съответно първия и втория режим на деактивация.

***Разработване и изследване на катализатори за неплатинови електрокатализатори за аноди в алкални горивни клетки*** (*№ 23 патент US 10,522,844 B2/31.12.2019*)

В рамките на изпълнение на договор на ИК-БАН с външен възложител фирма GenCell Ltd, Петах Тиква, са създаден неплатинов катализаторен състав, NiPd, за анод в генератори с алкални горивни клетки (проект „Разработване на аноден катализатор от неблагородни метали за алкални горивни клетки за продуктите на GenCell".). Разработени са и внедрени в производство два NiPd катализатора, като втория състав е оптимизиран, за да се постигне понижена цена. Катализаторните състави и методиката на синтез са защитени с ***патент US 10,522,844 B2*** от 31.12.2019 г.

Разработени и валидирани са технологични процедури за синтез на промишлени партиди катализатор с маса 1, 2 и 3 kg. Процедурите са адаптирани и оптимизирани за реализиране в 100-литров реактор, при условието на GenCell синтезът да се осъществява с наличното, непроменено технологично оборудване. Двата катализатора са част от търговските продукти на фирмата. Интелектуалната собственост принадлежи на компания GenCell LTD.

## НАПРАВЛЕНИЕ 3. РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЕФЕКТИВНИ КАТАЛИЗАТОРИ ЗА ЧИСТА И БЕЗОПАСНА ИНДУСТРИЯ

***Разработване и изследване на катализатори за отстраняване на синтетични багрила от промишлени отпадъчни води*** (*публикации № 19, 21*)

Текстилната промишленост генерира значителни количества отпадъчни води, съдържащи реактивни текстилни багрила. Orange G е широко използвано синтетично киселинно азобагрило, което е токсично и устойчиво на разграждане в околната среда. Поради високата си разтворимост във вода, текстилните багрила често се откриват в големи концентрации в отпадъчните води от текстилните предприятия. Като се има предвид потенциално канцерогенният им характер, разработването на ефективни методи и катализатори за тяхното отстраняване е от съществено значение за опазването на околната среда.

Co-$Al_2O_3$ оксиди получени чрез зол-гел метод и термична обработка при 1000 °C и 1100 °C са тествани като катализатори при разграждане на Orange G в присъствие на Oxone® като прекурсор на сулфатни анионни радикали, основните реактивни кислородни видове (***публикация 19***). И двата катализатора са активни при разграждане на багрилото при 60 °C и pH =7. Приложени са различни кинетични модели и се установи, че псевдо-първи ред описва най-точно процеса. По-висока ефективност при всички изследвания показва Co-$Al_2O_3$ оксид, накален при 1000 °C, дължаща се на разлика в структурните и текстурни свойства на двата оксида, особено формирането на различни кобалтови фази. Едновременното разграждане на Orange G в багрилни смеси показа, че изследваните катализатори са ефикасни и в сложни системи с повече от един органичен замърсител, присъстващ в отпадните води.

Изследванията с оксидната Co-$Al_2O_3$ система са продължени в ***публикация 21***. Катализатор получен по същата зол-гел методика и накален при 500 °C е тестван при окислително разграждане на текстилни багрила Orange G (*анионно*) и Basic blue 41 (*катионно*) в присъствие Oxone® - прекурсор на сулфатни анионни радикали, които са основните реактивни кислородни видове. Увеличаване количеството на Oxone®, масата

на катализатора и температурата води до повишаване скоростта на разграждане на багрило Orange G, като оптимално каталитично действие се постига при pH=6–8. Едновременното изследване на двете багрила показа, че разграждане на Basic blue 41 не се извършва, докато Orange G присъства в системата.

Оксидните Co-$Al_2O_3$ катализатори са дефинипани като ефективни при разграждането и на други изследвани багрила: Methylene Blue, Basic Blue 41 и Remazol Brilliant Blue R. Установи, че те могат да се използват и за едновременни процеси на деградация, Orange G в бинарни смеси от багрила.

***Разработване и изследване на катализатори за пречистване на въздуха чрез каталитично разграждане на озон (****публикации № 1, 6*)

Нашите изследвания в ***публикация 1*** са насочени към разработване на съутаени Ni-Cu-Al катализатори за разлагане на озон до кислород в газова фаза, като заместители на класическите Pt-съдържащи, получени чрез импрегниране. Те се различават по съдържанието на NiO (10 и 20 т.%) за сметка на $Al_2O_3$, като съдържат едно и също количество CuO (5 тегл.%). Оксидните активни системи за получени при калцинилане 450 °C. Установено е, катализатора 20Ni, при който количество NiO най-много промотира разлагането на озон при стайна температура и показва ~90% степен на превръщане, докато катализатор 10Ni, проявява по-ниска активност (~77%). Очевидно, съдържанието на никел в оксидните катализатори благоприятсва степента на разлагане на озон, благоприятствайки броя на достъпните активни места върху катализаторната повърхност. Предложен е вероятен механизъм за протичане на процеса, включващ (i) електронен преход от $Ni^{2+}$ йоните към озона, водещо до образуване на $Ni^{3+}$-съдържащи структури и пероксидни частици $O_2^{2-}$и (ii) редукция на $Ni^{3+}$-структурите обратно до $Ni^{2+}$ йони чрез десорбция на пероксидните частици до образуване на кислород ($O_2^{2-} \rightarrow O_2 + 2e^-$). Формирата редокс-двойка $Ni^{2+}/Ni^{3+}$ определя прехода $Ni^{2+} \leftrightarrow Ni^{3+}$. Поради по-ниската активност на катализатор Ni10, ефекта на добавянето на сребро в катализаторния състав е оценено чрез нансяне на 3.0 тегл. % $Ag_2O$. Използвани за метода на импрегниране на накаления Ni10, както и при съвместно утаяване до Ag-Ni-Cu-Al системата Установено е, че въвеждането на Ag чрез импрегниране е по-добрия подход, защото повишава степента на разлагане на озона. Наличността на синергизъм между оксидните компонентите NiO, CuO, $Ag_2O$ и $Al_2O_3$, води до по-голям брой адсорбирани озонови молекули и допринася за високата активност на модифицирания със сребро катализатор.

Обект на изследвания в ***публикация 6*** са нанесената система $MnO_x/Al_2O_3$. Приложен е метода на импрегниране на носителя с достатъчна влажност за нанасяне на манганов оксид в количества 5, 10, и 15 т.%. Катализаторът Mn-Al с най-висок процент MnOx (15 т.%) достига най-висока степен на превръщане на $O_3$, 70 % чрез редокс реакцията $O_3 + Mn^{4+} + O^{2-} \rightarrow O_2 + O_2^{2-} + Mn^{4+}$.

**СПИСЪК НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ ВКЛЮЧЕНИ В АВТОРСКАТА СПРАВКА ЗА НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ ИЗВЪН ХАБИЛИТАЦИОННИЯ ТРУД**

Номерацията е съгласно представения в **Раздел 8** „Списък на научните трудове за участие в конкурса“, като списъкът е систематизиран по година на публикуване.


**1** T. Batakliev*, V. Georgiev, P. Karakashkova, M. Gabrovska, **D. Nikolova**, M. Anachkov, S. Rakovsky. “Gas phase ozone decomposition over co-precipitated Ni-based catalysts”. *Bulg. Chem. Commun.*, 49, Sp. Issue L (**2017**) 24-29.

**3** 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 $Ni/SiO_2$ in vegetable oil hydrogenation: impact of Mg dopant". *Bulg. Chem. Commun*., 50, Sp. Issue H (**2018)** 161-168.

**4** M.V. Gabrovska*, D. Crișan, **D.A. Nikolova**, I.Z. Shtereva, L.P. Bilyarska, M. Crișan, R.M. Edreva-Kardjieva. "Structure and activity of M-Al layered double hydroxides in $CO_2$ methanation reaction as function of the divalent metal". *Bulg. Chem. Commun*., 50, Sp. Issue H (**2018)** 24-33.

**6** T. Batakliev*, V. Georgiev, M. Gabrovska, **D. Nikolova,** S. Rakovsky. "Ozone decomposition on the surface of a novel Mn-Al catalyst in gas phase". *Bulg. Chem. Commun*., 52(2) (**2020**) 300-304.

**9** J. De Waele, V.V. Galvita*, M. Gabrovska, **D. Nikolova, S.** Damyanova**,** J.W. Thybaut. "Ethanol dehydrogenation over Cu catalysts promoted with Ni: Stability control". *Appl. Catal. A: Gen*., 591 (**2020**) 117401.

**10** M. Gabrovska*, I. Ivanov, **D. Nikolova, D.** Kovacheva, T. Tabakova. "Hydrogen production via water-gas shift reaction over gold supported on Ni-based layered double hydroxides". *Int. J. Hydrogen Energy*, 46(1) (**2021**) 458-473.

**11** M. Gabrovska*, **I.** Ivanov, **D. Nikolova,** J. Krstić, A.M. Venezia, D. Crişan, M. Crişan, K. Tenchev, V. Idakiev, T. Tabakova*. "Improved water-gas shift performance of Au/NiAl LDHs nanostructured catalysts via $CeO_2$ addition". *Nanomaterials*, 11(2) (**2021**) 366.

**16** V. La Parola, G. Pantaleo*, L.F. Liotta, A.M. Venezia*, M. Gabrovska, **D. Nikolova,** T. Tabakova*. "Gold and Ceria Modified NiAl Hydrotalcite Materials as Catalyst Precursors for Dry Reforming of Methane". *Catalysts*, 13(3) (**2023**) 606.

**17** M. Gabrovska, **D. Nikolova*,** V. Radonjic, D. Karashanova, A. Baeva, Ts. Parvanova-Mancheva, P. Tzvetkov, E. Petrova, G. Zarkova**,** J. Krstic*. "Structure Engineering of $Ni/SiO_2$ Vegetable Oil Hydrogenation Catalyst via $CeO_2$". *Int. J. Mol. Sci*., 25(14) (2024) 7585.

**18** T. Tabakova*, **D. Nikolova**, I. Ivanov, E.M. Anghel, D. Karashanova, Y. Karakirova, A.M. Venezia, J. Vakros, M. Crişan, K. Tenchev, M**.** Gabrovska. "Study of ceria-doped $Au/TiO_2$ catalysts for boosting hydrogen production by water-gas shift reaction". *Int. J. Hydrogen Energy*, 70 (2024) 389-403.

**19** S. Marinović*, T. Mudrinić, M. Ajduković, N. Jović-Jovičić, **D. Nikolova,** P. Banković, T. Novaković. "Fenton-like oxidative degradation of Orange G dye and binary dye mixtures using Oxone® activated with cobalt-doped alumina catalysts". *Chem. Ind*., 78(4) (**2024**) 359-370.

**21** S. Marinovic*, T. Mudrinic, M. Ajdukovic, N. Jovic-Jovicic, **D. Nikolova,** P. Banković, T. Novaković. "Oxone® induced textile dyes degradation using cobalt-doped alumina catalyst". *Sci. Sinter.*, 57(1) (**2025**) 31-42.

**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", **In Book**: New Advances in Hydrogenation Processes - Fundamentals and Applications. M. Ravanchi (Ed.). *InTech*, **2017**, pp. 131–179. DOI: 10.5772/62820; ISBN: 978-953-51-2870-0, Print ISBN: 978-953-51-2869-4.

https://www.intechopen.com/books/new-advances-in-hydrogenation-processes-fundamentals-and-applications

**23** Nino Borchtchoukova, Vyacheslav Feldman, Gennadi Finkelshtain, Slavcho Rakovsky, Margarita Gabrovska, **Dimitrinka Nikolova**, Lyubima Bilyarska. “Nickel-Based Catalyst For Fuel Cell”. Patent: *US 10,522,844 B2/31.12.2019*.