

Справка за научните приноси

на гл. ас. д-р Любомир Димитров Димитров

I. Синтез на носители и катализатори.

В Института по Катализ на БАН беше създадена база и натрупан опит в областта на синтеза на кристални микропорести алуминосиликати - зеолити, алуминофосфати, силикоалуминофосфати, мезопорести материали и окиси от различни типове, а също обработката и трансформацията на различни материали в хидротермални условия. В частност, това се отнася до синтеза на зеолити от тип **A**, **X**, **Y**, високосилициевии от тип **ZSM-5**, **BEA**, а също така титаносиликати от тип **TS-1**, алуминофосфати тип **AlPO-5**, **SAPO-5** и техните метал-съдържащи аналози (**MeAlPO-5**, **MeSAPO-5**). По-късно в Института по Минералогия и Кристалография, предвид на интереса към наноматериалите се започна работа по синтез на наноразмерни зеолити.

При синтеза на зеолити от тип **ZSM-5** беше изследвано влиянието на органичния реагент, формиращ структурата на зеолита, върху каталитичната активност и селективност на получените образци в реакцията на диспропорциониране на толуен [V. Valtchev, L. Dimitrov, S. Mintova, Influence of Different Templates on the Catalytic Properties of ZSM-5, Proc. Seventh Int. Symp. Heterog. Catal, Bourgas 1991, p. 515-520]. Установено беше, че най-висок добив на р-ксилен се получава за образеца **ZSM-5**, синтезиран в присъствие на формиращ структурата реагент 2, 2'-диаминодиетиламин. Изследвано беше влиянието на източника на силициев двуокис върху добива на наноразмерни зеолити от тип **ZSM-5** и **BEA** [V. Georgieva, T. Todorova, L. Dimitrov, D. Nihtianova, Yu. Kalvachev, Investigation of BEA and MFI types Nanozeolite Preparatyion, 12th WORKSHOP „Nanoscience & Nanotechnology 2010”, 26 – 28 Ноември 2010, Технически Университет – Варна, България. Nanoscience and Nanotechnology, (E. Balabanova, I. Dragieva, Eds., Sofia) 12, (2010) p..., приета за печат].

Освен това беше синтезирано мед-съдържащо октаедрично молекулярно сито (**Cu-OMS-2**) с холандитова структура, което е изпитано като катализатор за окисление на 2,3-бутандиол с молекулярен кислород [S.Rakovsky, S.Nikolova, L.Dimitrov, L.Mincnev, J.Ilkova, Selective Oxidation of 2,3-butanediol in the aqueous medium in the presence of Ag and Cu containing catalyst., Oxidation Commun., **18**,(4), 407, 1995.].

От мезопорестите материали са синтезирани както изцяло силициеви **MCM-41**, **HMS** и **MCM-48**, **SBA-15** така и алуминий-съдържащи, а също така и цирконий и титан-съдържащи силикати **ZrHMS** и **TiHMS**. При синтезите са изпробвани различни техники, изходни суровини, “темплети“ и реагенти (swelling agents), регулиращи размера на каналите на мезопорестите материали.

Изследвана е трансформацията в хидротермални условия на хексагонал мезопорест силициев диоксид (**HMS**) и титан-съдържащ **Ti-HMS** материал в присъствие на кватернерни амониеви хидроксида [L. D. Dimitrov, L. A. Petrov, Hydrothermal Transformation of Hexagonal Mesoporous Silicate in the presence of Tetraaluylammonium hydroxides, Bulgarian Chemmical Commun, 30 (1-4) p.414, 1998.]. Установено е, че тези материали могат да се трансформират в средно порести зеолити от тип MFI, при това, когато трансформацията е частична не се наблюдава разширяване на каналите на изходния мезопорест материал. Изследвана е трансформацията на мезопорест материал тип SBA-15 в среднопорест зеолит тип ZSM-5 [A.A. Campos, L. Dimitrov, C.R. da Silva, M. Wallau, E.A. Urquieta-Gonzarlez, Microporous and Mesoporous Materials, 95 (2006) 92–103].

Предложен е метод за оползотворяване на отработени зеолитсъдържащи крекинг катализатори чрез трансформацията им в различни типове весокосилициеви зеолити [Л. Димитров, В. Вълчев, Л. Петров, Патент N 51350, МПК С 01 В 33/34, “Метод за оползотворяване на отработени зеолитсъдържащи крекинг катализатори”, приоритет от 27.11.1990; Л. Димитров, Л.Петров, В. Вълчев, Комплексно оползотворяване на отработени зеолитсъдържащи крекинг катализатори, Химия и Индустрия, LXIII (10) стр.36, 1992]. Получен по този метод зеолит ZSM-5 беше изпитан в реакцията диспропорциониране на толуен [M. Yankov, L. Dimitrov, V. Valtchev, L. Petrov, Chr. Dimitrov, Catalytic properties of ZSM-5 Synthesized from Used FCC Catalyst, Proc. Seventh Int. Symp. Heterog. Catal, Bourgas 1991, p. 511-513]. Попътно по педложения метод за оползотворяване на отработени зеолитсъдържащи крекинг катализатори се получава маса, обоготена на редкоземни елементи, която може да се използва като матрица за катализатори или източник за добиването на редкоземни елементи. Работата е изпълнена съвместно с колеги от Института по приложна минералогия на БАН. В резултат на разработката беше получен патент, като дяловете за ИПМ (сега Институт по Минералогия и Кристалография) бяха разпределени 35 срещу 65 за Института по катализ. Работата беше отбелязана в отчетния доклад за дейността на БАН през 1991 г. в частта за приносите на ИПМ (Виж приложение 1).

Получените различни типове микропорести и мезопорести материали са изпитани или в момента се тестват като носители за катализатори за различни процеси в нефтохимията, финния органичен синтез и охраната на околната среда, а именно: крекинг на н-хептан и хексадекан [Ц. Безуханова, Хр. Димитров, В. Ненова, **Л. Димитров**, Х. Лехерт, Превръщане на парафини върху пентасили с различни съотношения силиции/алуминий, Годишник на Соф. Университет "Кл. Охридски", Химически факултет, 78, стр. 63, 1984; 3. С.Р. Bezuhanova, Chr.Dimitrov, V.Nenova, **L.Dimitrov**, H. Lechert, Cracking of Parafins on Pentasils with Different Ratious $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Appl.Catal., **19**, 101,1985.], крекинг на фенилдодекан [Ст. Младенов, **Л. Димитров**, Хр. Димитров, Л.Петров, Крекинг фенилдодекана в присъствию цеолитов H-ZSM-5. Шестой Нефтехимический симпозиум Социалистических стран, Козубник, Польша, 25-30.09.1988, стр. 102-107], алкилиране на толуен [**Л. Димитров**, Л. Петров, Диспропорционирование толуола и алкилирование толуола метанолом на модифицированных алюминием цеолитах типа ZSM-5. Пятый Нефтехимический симпозиум Социалистических стран, Бургас, НРБ, 16-21.09. 1986, стр. 467-472], диспропорциониране на толуен, изомеризация и диспропорциониране на 1-метилнафталин [Z. Popova, M.Yankov, **L.Dimitrov**, I. Chervenkov, Isomerization and Disproportionation of 1-Methylnaphtaline on Zeolites, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, **57** (2) p. 51-58, 1994; 13. Z. Popova, M. Yankov, **L. Dimitrov**, Methilation, Isomerization and Disproportionation of Naphtalene and Methilnaphthalene on Zeolite, Catalysts in Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 84, 1994, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfifer and W. Holderich (Eds.) p.1829.

], алкилиране на нафталин, 1-метилнафталин и 2-метилнафталин с метанол [Z. Popova, M. Yankov, **L. Dimitrov**, Methilation, Isomerization and Disproportionation of Naphtalene and Methilnaphthalene on Zeolite, Catalysts in Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 84, 1994, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfifer and W. Holderich (Eds.) p.1829], хидрогениране на нафталин, дехидрогениране на циклохексан [Т. Halachev, R. Nara, **L. Dimitrov**, Catalytic Activity of P(Ni)Mo/Ti-HMS and P(W)/Ti-HMS Catalysts in the Hydrogenation of Naphtalene, Appl. Catalysis, A, General, 1998, v. **169**(1) p. 111-117; 26. Т. Halachev, Т. Vieros, G. Perez, **L. Dimitrov**, Catalytic Activity of Ni/(P)Ti-HMS Catalysts with Varyng Phosphorous Concentration in the Reaction of Dehydrogenation

of Cyclohexane in: Material Research Society, Symposium Proceedings, v. 549, p.223, Advanced Catalytic Materials - 1998, (Eds. Peter W. Lendorf, Dick A. Nagaki, Levi T. Tompson) Material Research Society, Warrendale, Pennsylvania], превръщане на 1,2,4- триметилбензен в присъствие на зеолит H-ZSM-12 с различни текстурни характеристики [**L. Dimitrov**, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, V. Mavrodinova, Catalytic Properties and Acidity of ZSM-12 Zeolite with Different Textures, Microporous and Mesoporous Materials, 2011, accepted], парциално окисление на фенол и анизол с водороден пероксид [G. N. Vassilov, M. Yankov, Z. Popova, **L. Dimitrov**, Partial Oxidation of Activated Aromatics on Molecular Sieve Catalysts, in: Catalysis of Organic reactions, M. G. Scaros and M. L. Prunier (Eds.) , Marcel Dekker, Inc., New York, 1995, p.493-496; G. N. Vassilov, Z. Popova, I. Topalova, M. Yankov, **L. Dimitrov**, Oxidation of Aromatic Compounds in the presence of Titanium Silicate TS-1, Proc. 8th Int. Symp. Heterogeneous Catal, Varna, 5-9 October, 1996, A.Andreev et al. Eds., p.541], окисление на въглероден оксид, окислително съчетание на толуен с метан, хидродесулфуриране на тиофен и дибензотиофен, селективна каталитична редуция на азотни оксиди и оползотворяване на глицерина като отпаден продукт от производството на биодизел [Elka Krалева, Radostina Palceva, **L. Dimitrov**, Udo Armbruster, Angelica Brückner, Alla Spojakina, Solid Acid Catalysts for Dehydration of Glycerol to Acrolein in Gas phase, Journal of Mater. Science, Manuscript Number: JMISC20936R1. 2011, Authors Proofs].

Разработен беше нов метод за получаване на нов тип високоефективни зеолитни катализатори, нанесени на повърхността на мулитови влакна [**L.Dimitrov**, L.Spasov, P.Dimitrov, L.Petrov, Surface Coating of Mullite Fibers with Microporous Titanium Silicate (TS-1), and Aluminophosphate (SAPO-5), J. Material Science Letters, **13**, 905, 1994]. След модифицирането на този нов носител с медни йони се получават катализатори, които са по високо активни от нанесените на алуминиев оксид платинови и рутениеви катализатори за окисление на въглероден оксид, превъзхождащи също така и промишлен платино-рутениев монолитен катализатор [L. Petrov, J. Soria, **L. Dimitrov**, R. Catalunna, L. Spasov, P. Dimitrov, Cu exchanged microporous titanium silicate, TS-1, coated on polycrystalline mullite fibers as catalyst for the CO and NO conversion, Appl.Catal., B, Environmental, **8**, 9-31, 1996.; L. Petrov, J. Soria, **L. Dimitrov**, R. Catalunna, L. Spasov, P. Dimitrov, CO Oxidation over Cu-Exchanged Microporous Titanium Silicate TS-1 Surface coated on Polycrystalline Mullite Fibers, First World Conference Environmental Catalysis for the better world and life, Pisa,

Italy, May 1-5, 1995]. При окислението на CO са наблюдавани осцилации (в условията на експеримента с период 10 мин) в концентрацията на CO₂ на изхода от реактора. Предложено е обяснениена осцилациите в скоростта на окисление на CO, свързано с участието на молекулен извън-решетъчен кислород (extra-lattice oxigen) от катализаторите Cu-TS-1 в редокс-циклите: $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$, а също така и $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$. Работата беше отбелязана в Отчета за дейността на БАН за 1996 г. в частта за приносите на Института по катализ (Виж Приложение 2).

При изпълнението на приложна разработка, във връзка с внедряването на никелов катализатор в НХК-Бургас, за селективно хидрогениране на кротонов алдехид до бутир алдехид, беше изследвана кинетиката на този процес в условия близки до промишленните [N. Kirkov, L. Dimitrov, L. Petrov, V. Zheljazkov, Kinetics of Selective Hydrogenation of Croton Aldehyde in Liquid Phase over Nickel Catalyst, Proc. Seventh Int. Symp. Heterog. Catal, Bourgas 1991, p. 609-612].

С помощта на Рентгенова фотоелектронна и дифузно-отражателна спектроскопия е изследвано [S. Damyanova, **L. Dimitrov**, L. Petrov, P. Grange, Catal. Lett., "Effect of niobium on the surface properties of Nb₂O₅-SiO₂-supported Mo catalysts", Applied Surface Science 214 (2003) 68–74] влиянието на модифицирането на повърхността на SiO₂ с 0.8-4.4 тегл.% Nb върху киселинността на носителя и дисперсността на молибден нанесен върху така модифицираният SiO₂. От изменението на енергиите на свързване на Nb 3d и 1s фотоелектроните, в резултат на силното взаимодействие между Nb атоми и носителя SiO₂, може да се заключи, че се генерират нови Брьонстедове и Люисови кисели центрове. Установено беше, че модифицирането на повърхността на SiO₂ с 0.8-4.4 тегл.% Nb води до повешаване на дисперсността на нанесения върху SiO₂ молибден и е намерено, че максималната дисперсност на молибдена се наблюдава при образеца с 2.2 тегл. % Nb. Тези данни биха могли да обяснят промотиращото въздействие на ниобия върху каталитичната активност на молибденовите катализатори за хидродесулфуриране.

При използването на TiO₂ като фотокатализатор при облъчване с видима светлина, предвид на това, че ултравиолетовата компонента във видимата светлина е 3 - 4 %, от голямо значение е величината на специфичната повърхност на катализатора, която абсорбира светлината. В тази връзка, по метода зол-гел с последваща хидротермална обработка, са получени нанокристални образци TiO₂ (анатаз) със специфична повърхност 140-15- м²/г [P. Stevchev, M. Machkova, **L. Dimitrov**, V. Blaskov, K. Ivanova, V. Kozhukharov, P. Ivanov, Preparation of Nanosized

TiO₂ by Sol-Gel Method and Postsynthesis Hydrothermal Treatment, 2nd Workshop on Nanoscience and Nanotechnology, 22-23 November, 2000, Sofia, Nanoscience and nanotechnology, E. Balabanova, I. Dragieva, Eds., Heron Press, Sofia 2001, p.63]. Размерът на кристалитите за образеца с най-висока специфична повърхност, оценен по рентгеноструктурни данни, е 8.5 – 10 нм, а диференциалният термичен анализ показва, че фазовият преход анатаз – рутил се наблюдава при температури 420-440 °C.

II. Мезопорести материали като носители за Хетерополикиселини.

Беше проучена литературата относно възможността за използване на мезопорестите материали като носители за нанасяне и имобилизация върху тях на хетерополикиселини с цел последващото им използване като катализатори за органични реакции [L. Dimitrov, S. Damyanova, L. Petrov, J. L. G. Fierro, Mesoporous Materials as Carriers for Heteropoly Compounds Catalysts, Bulg. Chem. and Industry, 2001, **72**, (2) p. 38-41]. Синтезираните мезопорести материали на базата на хексагонален мезопорест силициев диоксид (HMS), съдържащи йони на титана, циркония и алуминия, бяха охарактеризирани с физикохимични методи и използвани като носители. Върху тях бяха нанесени фосфомолибденова (H₃PMo₁₂O₄₀) и фосфороворфрамова (H₃PW₁₂O₄₀) киселини [S. Damyanova, L. Dimitrov, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, L. Petrov, I. Sobrades, Heteropoly Acids Supported on Mesoporous Materials, Appl. Catal. A General: 2003, **156**, 183-197]. С помощта на рентгенова дифракция, адсорбция на азот при 77 К, дифузно-отражателна UV-vis и IR – спектроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), а също така и ³¹P и ¹H твърдофазен ядренно магнитен резонанс (SS MASNMR), беше изследвано състоянието на нанесените хетерополианиони. Установено беше, че въвеждането на цирконий и алуминий води до развитието на текстурна мезепористост в допълнение към структурната, решетъчна мезепористост, характерни за хексагоналния мезопорест силициев диоксид (HMS). Беше изследвана стабилността на нанесени фосфомолибденова и фосфороворфрамова киселини върху тези мезопорестни носители. Установено беше, че въвеждането на титанови и циркониеви йони в структурата на хексагоналния мезопорест силициев диоксид (HMS) води до значително нарушение на хетерополианионната симетрия поради засилено

взаимодействие на хетерополианиона с повърхността на метал-заместения Zr-HMS и AlZr-HMS в сравнение с незаместения HMS. С помощта на ^{31}P - и ^1H -MAS NMR е показано че взаимодействието между $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ и AlZr-HMS води до частично разрушаване на фосфомолибденовия анион. Работата беше представена на научната сесия на Клуба на Каталитика през 1999 г и беше отбелязана в приложението към отчета на Института по катализ за най-добри постижения за 2002 г (Виж приложение 3).

Беше установена високата ефективност на Ti-HMS като носител за Ni-Mo катализатори за хидрообработка [T. Halachev, R. Nara, **L. Dimitrov**, Catalytic Activity of P(Ni)Mo/Ti-HMS and P(W)/Ti-HMS Catalysts in the Hydrogenation of Naphtalene, Appl. Catalysis, A, General, 1998, v. **169**(1) p. 111-117.; T. Halachev, T. Vieros, G. Perez, **L. Dimitrov**, Catalytic Activity of Ni/(P)Ti-HMS Catalysts with Varyng Phosphorous Concentration in the Reaction of Dehydrogenation of Cyclohehane in: Material Research Society, Symposium Proceedings, v. 549, p.223, Advanced Catalytic Materials - 1998, (Eds. Peter W. Lendorf, Dick A. Nagaki, Levi T. Tompson) Material Research Society, Warrendale, Pennsylvania.]. Добавката на фосфор има промотиращо въздействие върху каталитичната асктивност на приготвените с този носител катализатори. В частност, използването на този носител води до по високо активни катализатори в сравнение с конвенционалните промишленни катализатори (CDS-2R, Catalyst & Chemicals IND-Co. LTD) на базата на алуминиев оксид в реакциите на хидродисулфуриране на дибензотиофен [T. Halachev, J. A. de los Reyes, C. Araujo, **L. Dimitrov**, G. Cordoba, Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over Ni-Mo/(P)Ti-HMS catalysts, Studies in Surface science and Catalysis, vol. 127, p. 401, Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions (Eds. B. Delmon, G. F. Froment, P. Grange) Elsevier 1999] и хидрогениране на нафталин. Катализаторите, получени на базата на мезопорест титаносиликат, превъзхождат почти три пъти по активностотбелязаните по-горе промишленни катализатори в реакцията на хидрогениране на нафталин.

Хексагонален мезопорест силициев диоксид, HMS, и такаъв модифициран с различно количество цирконий, Zr-HMS, бяха използвани като носители на $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ с цел приготвяне на катализатори [N. G. Kostova, A. A. Spojakina, **L. D. Dimitrov**, L. A. Petrov, O. Solcova, K. Jiratova , Physicochemical Properties of Mo Catalysts Prepared on Zr-containing Mesoporous Silicas, 9th Intern. Symp. Heterog. Catal., Varna, 27 September 2000, p. 453, L.Petrov, Ch. Bonev, G. Kadinov, I. Mitov

(Eds.), 2000, Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences]. Изходните носители, както и получените катализатори бяха охарактеризирани с помощта на адсорбция на азот при 77 К, ИЧ-спектроскопия, термопрограмирана десорбция (TPD) на амоняк, термопрограмирана редукция (TPR) и каталитичен тест в реакцията на хидродисулфуриране на тиофен. Установено беше, че носителите се характеризират със специфична повърхност между 800 и 1100 м²/г, среден размер на порите 3.3 нм и киселинност около 0.3 ммол NH₃/г. Каталитичната активност на молибден съдържащите образци HMS е по-висока в сравнение с тази за катализатори, приготвени с носител аморфен силициев диоксид. С помощта на TPR беше установено, че въвеждането на Zr в структурата на HMS понижава температурата на редукция на молибдена и подобрява хидрогениращата функция на катализаторите. Повишената киселинност на молибденовите катализатори на базата на Zr-HMS води обаче до по-ниска стабилност във времето. Това подсказва необходимостта тези катализатори допълнително да бъдат промотирани с никел, който е обичаен промотор за катализаторите за хидрообезсярване. Най-активни и стабилни катализатори за указаната реакция се получават при използване на носител Zr HMS със съотнашение Si/Zr = 100.

III. Използване на зеолити, мезопорести материали и интерхалирани слоисти материали като катализатори за охрана на околната среда.

Изследвано е влиянието на гама облъчването на носители ZSM-5 и ZrHMS върху активността на пригответия на тяхна база мед-съдържащи катализатори Cu-ZSM-5 и Cu-ZrHMS за окисление на CO [L. Dimitrov, K. Tenchev, L. Petrov, I. Proinova and K. Hadjiivanov, CO Oxidation over Cu-ZSM-5 and Cu-ZrHMS Catalysts. Effect of γ -Ray Irradiation of the Supports on the Catalytic Activity, 9th Intern. Symp. Heterog. Catal., Varna, 27 September 2000, p. 689, L.Petrov, Ch. Bonev, G. Kadinov, I. Mitov (Eds.), 2000, Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences.]. Установено е благоприятното въздействие на облъчването върху каталитичната активност на образците. При температури по-ниски от 420 К, Cu-ZSM-5 γ и Cu-ZrHMS γ , проявяват по-висока каталитична активност в сравнение с лабораторно приготвен 0.5 тегл.% Pd/SiO₂ катализатор. Въз основа на литературни данни, а също на данните от ИЧ-спектроскопия на адсорбирани малекули NO и CO [K. Hadjiivanov, L. Dimitrov, IR

spectroscopy study of CO and NO_x adsorption on a Cu/Zr-HMS catalyst, *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 27, p. 49-56.; **L. Dimitrov**, K. Tenchev, L. Petrov, I. Proinova and K. Hadjiivanov, CO Oxidation over Cu-ZSM-5 and Cu-ZrHMS Catalysts. Effect of γ -Ray Irradiation of the Supports on the Catalytic Activity, 9th Intern. Symp. Heterog. Catal., Varna, 27 September 2000, p. 689, L.Petrov, Ch. Bonev, G. Kadinov, I. Mitov (Eds.), 2000, Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences.] е изказано предположение, че окислението на CO протича по механизъм аналогичен на предложения от Харута за нискотемпературно окисление на CO върху катализатори съдържащи нано-кълстери злато.

Едни от перспективните катализатори за селективна каталитична редукция (СКР) на азотни окси с въглеводороди, се получават на база на зеолит от тип ZSM-5. Стандартен за сравнение катализатор, в това отношение, е свръх йонообменения с медни йони Cu-ZSM-5 зеолит. За съжаление той е нестабилен в присъствие на серен диоксид и водни пари, които са продукт от реакцията на изгаряне на горивата. В следствие беше установено, желязо йонообменените зеолити от тип ZSM-5 са стабилни в присъствие на серен диоксид. Ние изследвахме влиянието на водните пари върху СКР на NO_x с пропан върху Fe-ZSM-5 [К. Hadjiivanov, H.Knozinger, V.Tsintsarski and **L. Dimitrov**, Effect of water on the reduction of NO_x with propane on Fe-ZSM-5. An FTIR mechanistic study, *Catal. Lett.*, 1999, v. **62**, p.35-40.]. Беше установено, че първият стадий на СКР на NO_x с пропан е формирането на повърхностни нитрати, които са стабилни до температура около 300 °C. Тези нитрати са стабилни по отношение на водни пари, но реагират с пропана при температура 200 °C. Вторият етап най-вероятно е взаимодействието на тези нитрати с пропана и формирането на повърхностни съединения от типа C-H-N-O. Тези съединения са относително инертни, не взаимодействат с NO и (NO + O₂) при стайна температура, но термично се разлагат (превърщат) до съединения наподобяващи NCO⁻ при температури над 250 °C. Съединенията от типа NCO⁻ при стайна температура са инертни по отношение на NO и O₂ по отделно, но лесно взаимодействат със сместа NO + O₂, образувайки азот. Резултатите показват, че превръщането на C-H-N-O съединенията в изоцианати (NCO⁻), най-вероятно е скорост определящия стадий на СКР върху Fe-ZSM-5, за който стадий се оказва, че не се влияе от присъствието на вода. (Работата спечели конкурса през 2001 г. в Института по Катализ за най-цитирана работа през периода 2000-2001 гг.).

С ИЧ-спектроскопия беше изследвана също така адсорбцията на CO и NO върху катализатор Cu-ZrHMS [К. Hadjiivanov, **L. Dimitrov**, IR spectroscopy study of CO and NO_x adsorption on a Cu/Zr-HMS catalyst, Microporous and Mesoporous Materials, 1998, **27**, p. 49-56.]. В частност беше установено, че CO се адсорбира селективно върху йоните Cu⁺, докато NO взаимодейства селективно с йоните Cu⁺². Ко-адсорбцията на NO и CO води до появата на ивици на нитрати, които взаимодействат с метана при температура 200 °C. Проведените изследвания имат отношение към реакцията на СКР на азотни окиси с метан върху катализатор Cu-ZrHMS.

Очистката на нефтени фракции като бензин, дизелово гириво и други придобива важно значение предвид постоянно повишаващите се световни изисквания по отношение на съдържанието на сяра в горивата. В тази връзка, в междуслоестото пространство на двоен хидроксид с хидроталкитова структура [Mg₅Al₂(OH)](CO₃) · y H₂O бяха интерхалирани комплекси на кобалт(II)-2,9,16,23-фталоцианинова тетракарбоксилна киселина и кобалт(II)-2,9,16,23- фталоцианинова тетрасулфонова киселина [V.I.Iliev, A.I.Ilieva, **L. D.Dimitrov**, Catalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by cobalt (II)-phthalocyanine complexes intercalated in layered double hydroxides, Appl.Catal. A: General **126**, 333-340, 1995.]. Поради постигнатата значителната дисперсност на кобалт фталоцианиновите комплекси, така получените катализатори проявяват висока активност в реакцията на окисление на 2-меркаптоетанол с молекулярен кислород. Тази реакция е важна поради това, че кобалт фталоцианиновите комплекси се използват като катализатори за промишленна очистка на нефтени фракции от меркаптани в нефтопреработвателните заводи. Работата получи определен отзвук в научната преса (забелязани 10 цитирания).

С цел осигуряване на високи хигиенни условия на работната среда, където се използва озон като окислител, (напр. при очистката на питейни и сточни отходни води) бяха приготвени и изпитани никелове катализатори за разрушаване на остатъчния озон при стайна температура. Бяха използвани следните носители: алуминофосфат с тридимитна структура, активиран кизелгур, бентонит и зеолит. Установено беше, че най-подходящи са катализаторите със съдържание 5-10 тегл% NiO, върху носител активиран кизелгур със специфична повърхност 180 м²/г. (Работата беше представена на Националната конференция по Химия, Пловдив 1995 г.).

Изследване на адсорбцията на малки молекули (CO и N₂) върху зеолити.

С ИЧ-спектроскопия при температурата на течен азот беше регистрирано образуването на моно-, ди- и три-карбонили на йоните на редица метали, намиращи се като компенсиращи заряда в кристалната решетка на зеолити от тип Y и MFI. Установено беше [К. Hadjiivanov, H. Knozinger, E. Ivanova and **L. Dimitrov**, FTIR study of low temperature CO and ¹⁵N₂ adsorption on a CaNa Y zeolite: formation of site specified Ca²⁺(CO)₃ and Ca²⁺(¹⁵N₂)₃ complexes, Phys. Chem.Chem. Phys., 2001, **3**, 2531-2536.], че Ca²⁺ катиони в зеолита CaNaY притежават три координационни ваканции и могат да координират, с повишаване на на парциалното налягане, една, две и три малки молекули CO и N₂. Изследвана е стабилността на тези карбонили в CaNaY зеолит в зависимост от температурата и налягането на въглеродния оксид. При стайна температура адсорбцията на CO води до образуване на карбонилите Ca²⁺(CO) - 2198 cm⁻¹; Ca²⁺(CO)₂ - 2188 cm⁻¹; Ca²⁺(OC) - 2094 cm⁻¹; Na⁺(CO) - 2172 cm⁻¹; Na⁺(OC) - 2119 cm⁻¹. При 85 K не се наблюдава O-свързан въглероден оксид и допълнително към наблюдаваните при стайна температура C-свързани комплекси, се наблюдават още два типа комплекси: Ca²⁺(CO)₃ - 2185 cm⁻¹ и Na⁺(CO)₂ - 2167 cm⁻¹. При равновесно налягане на CO над 100 Pa последните два комплекса са преобладаващи. Комплексът Ca²⁺(CO)₃ се декарбоксилира на етапи с понижаване на покритието - отначало до Ca²⁺(CO)₂, а след това до Ca²⁺(CO), като последния е доста стабилен при 85 K. Ко-адсорбцията на изотопна смес ¹²CO + ¹³CO показва, че лигандите в ди- и три-карбонилите имат поведение на независими осцилатори.

Нискотемпературната адсорбция на азот (¹⁵N₂) върху зеолит CaNaY също може да се обясни с образуването на Ca²⁺(¹⁵N₂)_n, n=1-3, и Na⁺(¹⁵N₂)_m, m=1-2, комплекси. Равновесието между комплексите Ca²⁺(L)₁, Ca²⁺(L)₂ и Ca²⁺(L)₃, (където L = CO или ¹⁵N₂) се описва много добре от предложени в работата теоретичен модел.

С помощта на ИЧ-спектроскопия е сравнена ниско-температурната адсорбция на CO върху зеолитите Mn-NaY и Mn-ZSM-5. Установено беше [Konstantin Hadjiivanov, Elena Ivanova, Margarita Kantcheva, Erkan Z. Ciftlikli, Dimitar Klissurski, **L. Dimitrov** and Helmut Knozinger, FTIR study of low-temperature CO adsorption on Mn-ZSM-5 and MnY zeolites. Factors determining formation of site specified Mn²⁺(CO)₂ geminal species, Catal. Commun. 2002, **3**(8), 313-319.], че при адсорбция на CO върху Mn-ZSM-5 (при 85 K) се наблюдава физически адсорбиран CO, няколко типа H-свързан CO и

$\text{Mn}^{2+}(\text{CO})_2$ геминални комплекси $-(2202 \text{ cm}^{-1})$. При понижаване на степента на покритие чрез евакуация, физически адсорбираният и Н-свързаният СО десорбират, а $\text{Mn}^{2+}(\text{CO})_2$ преминават в монокарбонил $\text{Mn}^{2+}(\text{CO}) - (2214 \text{ cm}^{-1})$, който е доста стабилен при 85 К. Ко-адсорбцията на изотопна смес $^{12}\text{CO} + ^{13}\text{CO}$ показва, че СО лигандите в геминалните ди-карбонили имат поведение на независими осцилатори.

В случая на адсорбцията на СО върху MnNaY при 85 К се формират само линейни монокарбонили $\text{Mn}^{2+}-\text{CO} - (2210 \text{ cm}^{-1})$ и моно- и дикарбонили, свързани с остатъчните натриеви йони. Резултатите са интерпретирани като доказателство, че образуването на геминални карбонили на йони, заемащи определени позиции, е възможно само когато радиуса на йоните, образуващи карбонилите, надвишава определена критична стойност. Тази стойност е различна в зависимост от позицията, която заемат тези йони и е по-голяма за катионите в S_{II} позиция в зеолит тип Y, отколкото в случай на катиони в зеолит тип ZSM-5.

IV. Окислително дехидрогениране на въглеводороди до олефини.

Реакцията на окислително дехидрогениране на въглеводороди е термодинамично изгоден и важен метод за получаване на по-ценните за химическата индустрия ненаситени въглеводороди (олефине и диени), изхождайки от парафини. Чрез модифициран зол-гел метод, при който не се използват скъпи органометални съединения, бяха синтезирани магнезиеви ванадати [A. P. Vieira Soares, L. D. Dimitrov, M. Oliveira, M. F. Portela, L. A. Petrov, Oxidative Dehydrogenation of n-Butane over Sol-Gel V–Mg–O Catalysts. 9th Intern. Symp. Heterog. Catal., Varna, 27 September 2000, p. 531, L. Petrov, Ch. Bonev, G. Kadinov, I. Mitov (Eds.), 2000, Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences.], в които беше варирано съотношението $V/Mg = 0 - 0.35$. Целта беше да се получат смесени оксиди, както и стехиометричните, магнезиев ортованадат ($\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$) и пированадат ($\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$), които са охарактеризирани с XRD; BET, FT-IR спектроскопия, а базичността на образците е оценена с термопрограмирана десорбция на въглероден диоксид.

Установено беше, че за стехиометричните магнезиеви ванадати при всички изследвани температури, основен продукт в реакцията на окислително дехидрогениране на бутан е бутен-1. За нестехиометричните магнезиеви ванадати беше установено, че при температури над 748 К, бутадиена става основен продукт.

Това прави получените материали обещаващи катализатори за окислително дехидрогениране на н-бутан до моно- и диолефини (бутени и бутадиен). За изучените експериментални условия е намерено оптималното съотношение V/Mg, при което се получава максимална конверсия на бутана и добив на бутадиен.

Реакцията на окислително дехидрогениране на н-бутан до олефини беше изучена и върху смесени Ni-Mg молибдатни катализатори [A. P. Vieira Soares, **L. D. Dimitrov**, M. Oliveira and M. F. Portela, n-Butane Oxidative Dehydrogenation Over Ni_{1-x}Mg_xMoO₄ Catalysts, Forth World Congress on Oxidation Catalysis, Potsdam, Gearmany, September 16-21, 2001.]. Намерено е оптималното тоношение, Mg/Ni = 0.31, при което добива на C4 олефини е максимален.

Предвид на това, че за каучуквата промишленност като основна суровина непосредствен интерес представлява бутадиенът, беше изследвана реакцията на окислително дехидрогениране на бутен-1 до бутадиен върху смесена оксидна система от бисмутови молибдати (Bi-O-Mo) [Ana Paula Vieira Soares, **L. D. Dimitrov**, Margarida Corte-Real André de Oliveira, Leonel Hilaire, Manuel Farinha Portela, Robert Karl Grasselli, Sinergy Effect Betwen Gamma and Beta Phases of Bismuth Molybdates Mixed Oxides in 1-Butene to Butadiene Conversion, Applied Catalysis A: General v **253** (2003) 191-200.] Чрез съутаяване бяха синтезирани както чисти β- и γ-фази на бисмутов молибдат, също така и на образци с различно съотношение на тези фази, без примеси на α-фазата. Получените образци са охарактеризерани с рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), Раманова и FT-IR спектроскопия, Електронна микроскопия с високо разрешение, ниско температурна адсорбция на азот и каталитичен тест. Резултатите от охарактеризирането на смесените окиси показват, че състоянието на повърхността съответства на състав близък до β-фазата, като γ-фазата е винаги в близък контакт с β-фазата. Установено беше, че смесените оксидни фази притежават по-висока активност и селективност в сравнение с чистите β- и γ-фази. Наблюдаваният синергичен ефект на смесите от тези фази върху каталитичната активност може да се обясни с високата мобилност на кислорода в решетката на γ-фазата (в междуслойното пространство на тази слоиста структура), което осигурява миграцията на кислород-съдържащите активни центрове от γ- в β-фазата, намираща се на повърхността на катализатора. Отчитайки скоростта на образуване на продуктите 1- и 2-бутен и бутадиен в зависимост от температурата на опита и фазовия състав на катализатора, е предложен оптимален състав, съдържащ около 30 % γ-фазата, с оглед максимализиране на добива на бутадиен.

Работите от този параграф са изпълнени съвместно с колегите от Institut Superior Tecnico - Лисабон.

VI. Заключение

Синтезирани са микропорести материали (зеолити) от различни типове, мезопорести материали на основата на силициев диоксид и модифицирани с йони на Ti, Zr, Al, а също така оксидни и смесени оксидни системи.

Получените материали са охарактеризирани с редица съвременни физико-химични методи. Тези материали са използвани като катализатори и носители за катализатори за редица процеси от нефтохимията, охраната на околната среда и финния органичен синтез.

Получени са нови, интересни данни за координацията на малки молекули (CO и N₂) към йоните, компенсиращи заряда на решетката на зеолити от тип Y и MFI(ZSM-5).

Работите са намирали определен отзвук в българската и международната научна литература, което се доказва от Приложения 1-3, полученият на Експо'91 златен медал и броя на цитиранията (над 100).

VII. Приложения

1. Отчетен доклад за дейността на БАН през 1991 г. в частта за приноса на Институт по Приложна Минералогия и Кристалография, София 1992, стр. 18.
2. Отчетен доклад за дейността на БАН през 1996 г. в частта за приносите на Института по Катализ, София 1997, стр. 19.
3. Приложение към отчета на Института по Катализ –БАН за най-добрите постижения за 2002 г., стр.2.