Abstracts/Резюмета

на английски и на български език на статиите на гл. ас. д-р Христина Илиева Лазарова

(използвано име в публикациите Hristina Lazarova)

Конкурс за заемане на академична длъжност **„Доцент“** по Област 4. Природни науки, математика и информатика, Професионално направление **4.4 Науки за земята** (Минералогия и кристалография – експериментална минералогия) за нуждите на направление „Структурна кристалография и материалознание“ в ИМК-БАН.

Критерий В, Показател 4. Хабилитационен труд - научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus)

4.1. Lazarova, H., Rusew, R.**,** Kostadin, I.**,** Tsvetanova, L.**,** Barbov, B.**,** Shivachev, B**,** Photodegradation of Methylene Blue and Crystal Violet by Zr-Modified Engelhard Titanium Silicate 10, MDPI, Water, **15**, 23 **(2023)**, SJR:0.72, JCR-IF:3.4 за 2023г., **Q1 по SJR за 2023г**., DOI:10.3390/w15234186

Abstract: The present work focuses on the removal of dyes from polluted water, and, more precisely, the targets are crystal violet (CV) and methylene blue (MB). For this purpose, a series of Zr-modified catalysts based on microporous Engelhard Titanium Silicate 10 (ETS-10) were developed and synthesized. Aiming at improvement in the photodegradation efficiency and stability of ETS-10, Zr centers replacing part of Ti ones were introduced during the synthesis procedure. The obtained Na-K-ETS- 10/xZr catalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF), N2 physisorption and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The photocatalytic properties of Na-K-ETS-10/xZr- (x = 5, 10, 15 and 20 wt% Zr) catalysts were studied in terms of water purification from crystal violet and methylene blue. The Na-K-ETS-10/xZr wt% x = 6 catalyst appeared to be the most efficient in the photodegradation of CV and MB, removing nearly 100% of the dyes. Kinetic studies showed that the removal of CV and MB is a rapid process and one, which obeys the non-linear pseudo-second-order model.

Лазарова, Х., Русев, Р., Костадин, И., Цветанова, Л., Барбов, Б., Шивачев, Б., **Фоторазграждане на метиленово синьо и кристално виолетово 0т Zr-модифициран Енгелхард Титаносиликат - 10**.

Разюме: Настоящото изследване е насочено към отстраняването на багрила от замърсена вода, като конкретно обект на изследване са кристално виолетово (CV) и метиленово синьо (MB). За тази цел е разработена и синтезирана серия от Zr-модифицирани катализатори на базата на микропорест Енгелхард титаносиликат 10 (ETS-10). С цел подобряване на ефективността на фотодеградация и стабилността на ETS-10, по време на синтеза са въведени Zr центрове, заменящи част от Ti центровете в скелета. Получените катализатори Na-K-ETS-10/xZr са характеризирани чрез рентгенова

прахова дифракция (XRD), вълноводисперсионна рентгенофлуоресцентен анализ (WDXRF), азотна (N_2 physisorption) физисорбция и инфрачервена спектроскопия на Фурие (FTIR). Фотокаталитичните свойства на катализаторите Na-K-ETS-10/xZr (x = 5, 10, 15 и 20 тегловни % Zr) са изследвани по отношение на пречистването на вода от кристално виолетово и метиленово синьо. Катализаторът Na-K-ETS-10 с x = 6 тегл. % Zr се оказва най-ефективен при фоторазграждането на CV и MB, като острани почти 100% от багрилата. Кинетичните изследвания показват, че отстраняването на CV и MB е бърз процес, подчиняващ се на нелинеен модел от псевдовтори ред.

4.2. Nikolov, A.**,** Kostov-Kytin, V.**,** Tarassov, M.**,** Tsvetanova, L.**, Lazarova, H.**, Tasheva, T, Products of carbonation of cement kiln dust, Review of the Bulgarian Geological Society, 85 (3), 163-166 **(2024)**, JCR-IF:0.2, **Q4 по JCR за 2024г.,** DOI:10.52215/rev.bgs.2024.85.3.163

Abstract: Cement kiln dust (CKD), a by-product of cement clinker manufacturing, embodies considerable amounts of alkali and alkaline-earth compounds, presenting a potential route for CO2 sequestration. The study aims to clarify the potential of CKD for CO2 capture and storage. Two experimental schemes were used: (1) direct carbonation of dry CKD and (2) carbonation of hydrated CKD. Analytical techniques such as XRF, XRD, FT-IR, SEM and DSC/TG were employed to characterize the mineralogical and morphological transformations of hydratation and carbonation of CKD. The findings reveal that even in the dry state, the CKD has the ability to react with carbon dioxide at normal pressure to form stable mineral phases such as calcite and vaterite. The study confirms that CKD, both in raw and hydrated forms, holds promise for CO2 capture and storage applications.

Николов, А., Костов-Китин, В., Тарасов, М., Цветанова, Л., **Лазарова, Х.**, Ташева, Т., **Продукти на карбонизация на прах от циментови пещи**.

Резюме: Циментовият прах от пещи (ЦПП), страничен продукт от производството на циментов клинкер, съдържа значителни количества алкални и алкалоземни съединения, което го прави потенциален материал за улавяне на CO_2. Целта на изследването е да се изясни потенциалът на ЦПП за улавяне и съхранение на CO_2. Използвани са два експериментални подхода: (1) директна карбонизация на сух ЦПП и (2) карбонизация на хидратиран ЦПП. За характеризиране на минераложките и морфоложките промени при хидратация и карбонизация на ЦПП са приложени аналитични техники като XRF, XRD, FT-IR, SEM и DSC/TG. Резултатите показват, че дори в сухо състояние, ЦПП има способността да реагира с въглероден диоксид при нормално налягане и да образува стабилни минерални фази като калцит и ватарит. Изследването потвърждава, че ЦПП – както в сурова, така и в хидратирана форма – има потенциал за приложение при улавяне и съхранение на CO_2.

4.3. Lazarova, H., Rusew, R.**,** Tsvetanova L.**,** Barbov, B.**,** Tacheva, E.**,** Shivachev, B, Elaboration and Characterization of Different Zirconium Modified ETS Photocatalysts for the Degradation of Crystal Violet and Methylene Blue, Wiley-VCH GmbH, *ChemistryOpen*, 14, 3, e202400348 **(2025)**, SJR:0.56, JCR-IF:2.5 за 2025г., **Q2 по SJR за 2025г.,** DOI:10.1002/open.202400348

Abstract: In this study, Zirconium-modified Engelhard Titanium Silicate 4 (Na K-ETS-4/xZr) catalysts were synthesized and evaluated for their photocatalytic efficiency in degrading crystal violet (CV) and methylene blue (MB) in aqueous solutions. The catalysts were characterized using XRD, FTIR, SEM, WDXRF, and nitrogen adsorption/desorption isotherms. The results confirmed the successful incorporation of Zr into the ETS-4 framework, with the highest Zr content reaching 9.2 wt%. The photocatalytic performance under visible light irradiation was studied at varying pH levels. The Na K-ETS-4/6.3Zr catalyst exhibited the highest photodegradation efficiency for CV (76.6%), while Na K-ETS-4/8.9Zr achieved 86.6% efficiency for MB. A combination of Engelhard Titanium Silicate 10, Na K-ETS-10/6.3Zr and Na K-ETS-4/8.9Zr significantly enhanced dye degradation, achieving up to 96.5% efficiency for MB. Kinetic studies indicated that the degradation process follows a non-linear pseudo-first-order model. The catalysts also demonstrated excellent reusability, with minimal efficiency loss after five cycles, and full recovery after an ethanol wash. These findings suggest that Na K-ETS-4/xZr is a promising candidate for environmental water treatment applications due to its efficient photodegradation performance and stability.

Лазарова, Х., Русев, Р., Цветанова, Л., Барбов, Б., Тачева, Е., Шивачев, Б., **Разработка и характеризиране на различни цирконий-модифицирани ETS фотокатализатори за разграждане на кристално виолетово и метиленово синьо.**

Разюме: В това изследване са синтезирани и оценени катализатори на основата на цирконий-модифициран Енгелхард титаносиликат 4 (Na-K-ETS-4/xZr) по отношение на тяхната фотокаталитична ефективност при разграждането на кристално виолетово (CV) и метиленово синьо (MB) във водни разтвори. Катализаторите са характеризирани чрез XRD, FTIR, SEM, WDXRF и изотерми на адсорбция/десорбция на азот. Резултатите потвърждават успешно вграждане на цирконий в структурата на ETS-4, като най-високото съдържание достига 9.2 тегловни %. Фотокаталитичната активност под облъчване с видима светлина е изследвана при различни стойности на pH. Катализаторът Na-K-ETS-4/6.3Zr показва най-висока ефективност при разграждането на CV (76.6%), докато Na-K-ETS-4/8.9Zr достига 86.6% ефективност при разграждането на MB. Комбинацията от енгелхардов титаносиликат 10 (Na-K-ETS-10/6.3Zr) и Na-K-ETS-4/8.9Zr значително повишава ефективността на разграждане на багрилата, като постига до 96.5% ефективност за MB. Кинетичните изследвания показват, че процесът на разграждане следва нелинеен модел от псевдопърви ред. Катализаторите показват отлична възможност за повторна употреба, с минимална загуба на ефективност след пет цикъла и пълно възстановяване след промивка с етанол. Тези резултати показват, че Na-K-ETS-4/xZr е обещаващ кандидат за приложения в екологичното пречистване на води поради своята висока фоторазграждаща ефективност и стабилност.

4.4. Angelova, M., **Lazarova, H.**, Kurteva, V., Nikolova, R., Rusew, R., **Shivachev, B.,** A Novel Zinc-Based MOF Featuring 2,4,6-Tris-(4-carboxyphenoxy)-1,3,5-triazine: Structure, Adsorption, and Photocatalytic Activity, Crystals, 15 (4), 348 **(2025)**, SJR:0.75, JCR-IF:2.4 за 2025г., **Q2 по SJR за 2025г.,** DOI:10.3390/cryst15040348

Abstract: A metal–organic framework, MOF-S1, was synthesized via a solvothermal reaction between 2,4,6-tris-(4-carboxyphenoxy)-1,3,5-triazine (TCPT) and zinc nitrate hexahydrate. Single-crystal and powder X-ray diffraction analyses confirmed the formation of hexagonal rod-shaped crystals with a trigonal (*P*-31c) structure featuring a two-fold interpenetrated 3D framework. A comprehensive characterization—including NMR spectroscopy, thermogravimetric analysis, and surface area measurements (using Langmuir, *t*-plot, Horváth–Kawazoe, and Dubinin–Radushkevich models)—revealed an ultramicroporous material with a Langmuir surface area of 711 m^2/g and a median pore width of ~6.5 Å. Adsorption studies using Congo Red, Methylene Blue, Methyl Orange, and Rhodamine B demonstrated the rapid uptake and effective removal from aqueous solutions, with kinetic modeling indicating a dominant chemisorption mechanism. Photocatalytic tests under UV irradiation yielded degradation efficiencies of ~93% for Methyl Orange and ~74% for Rhodamine B. These findings suggest that MOF-S1 is a promising candidate for wastewater treatment applications and UV-related processes, offering a strong adsorption capacity and thermal stability.

Ангелова, М., **Лазарова, Х.,** Куртева, В., Николова, Р., Русев, Р., Шивачев, Б.**, Нов цинк-базиран метал-органична рамка (MOF), съдържащ 2,4,6-трис-(4-карбоксфенокси)-1,3,5-триазин: структура, адсорбция и фотокаталитична активност.**

Резюме: Метал-органична рамка (MOF), означена като MOF-S1, беше синтезирана чрез солвотермална реакция между 2,4,6-трис-(4-карбоксфенокси)-1,3,5-триазин (TCPT) и цинков нитрат хексахидрат. Анализите чрез рентгенова дифракция на единични кристали и прах потвърдиха образуването на хексагонални, прътовидни кристали с тригонална структура (P-31c), характеризираща се с двукратно преплетена триизмерна рамкова структура. Проведена е цялостна характеристика, включително ЯМР спектроскопия, термогравиметричен анализ и измервания на специфична повърхност (чрез моделите на Langmuir, t-plot, Horváth–Kawazoe и Dubinin–Radushkevich), която разкри, че материалът е ултрамикропорест с повърхност по Langmuir от 711 m^2/g и средна ширина на порите около 6.5 Å. Изследванията по адсорбция с багрилата Конго червено, Метиленово синьо, Метил оранж и Родамин B показват бързо поемане и ефективно отстраняване от водни разтвори, като кинетичният модел сочи преобладаващ механизъм на хемосорбция. Фотокаталитични тестове под UV облъчване демонстрират ефективност на разграждане от около 93% за Метил оранж и 74% за Родамин B. Тези резултати показват, че MOF-S1 е обещаващ кандидат за приложение в пречистване на отпадъчни води и UV-свързани процеси, благодарение на своята висока адсорбционна способност и термична стабилност.

4.5. Lakiss, L., Hamoud, H. I., Cruchade, H., **Lazarova, H.**, Qassab, M., Desmurs, M., Roz, M. El, Valtchev, V., Gilson, J.-P., Zeolite Catalysts for Hydrogen Harvesting from Polyethylene: A Sustainable Approach to Plastic Waste Upgrading**,** ChemCatChem, **(2025)**, SJR:0.94, JCR-IF:3.8 за 2025г., **Q2 по SJR за 2025г.,** DOI:10.1002/cctc.202500592

Abstract: This study aims to produce hydrogen from polyolefin plastics, using nickel zeolite-based catalysts under inert conditions. Low Density Polyethylene (LDPE) has been chosen as a model for upgrading polyolefin plastic wastes. Zeolites with a large variety of physico-chemical properties have been investigated including large pores Beta (BEA/BEB), Faujasite (FAU), Mordenite (MOR) and the intermediate pore ZSM-5 (MFI). All have been impregnated with Nickel to enhance catalytic hydrogen production. Their catalytic performance was assessed through LDPE conversion in a fixed bed reactor under nitrogen flow as well as in a combined TGA-MS setup. All catalysts performed better, i.e. at lower temperatures than under thermal decomposition. Ni-LZY-210, Ni-Beta, and Ni-CBV712 are active at low temperatures (~250 °C) with a high hydrogen selectivity (40-50 mol.% of the gas phase). They also exhibit different selectivity toward isobutane and heavier hydrocarbons (C6+). The composition of the condensed products depends also of the zeolite: with Ni-Beta, the primary products are alkyl benzenes (C8-13) while Ni-CBV712 produces approximately 30 wt.% of branched alkanes in the C8-10 range and Ni-LZY-210 predominantly yields aromatic compounds in the C8-10 range. The coke deposit varies also in the range of 2-20 wt%. The presence of Nickel is essential for hydrogen production. In the absence of Nickel the yield of hydrogen ranges from 1% to 7% for pure zeolite based catalysts.

Lakis, L., Хамуд, Х. И., Крушад, **Х., Лазарова**, Х., Касаб, М., Десмюр, М., Ел Роз, М., Вълчев, В., Жилсон, Ж.-П.**, Зеолитни катализатори за добив на водород от полиетилен: устойчив подход за оползотворяване на пластмасови отпадъци.**

Резюме: Настоящото изследване цели производство на водород от полиолефинови пластмаси чрез използване на никел-съдържащи зеолитни катализатори при инертни условия. Като модел за оползотворяване на полиолефинови пластмасови отпадъци е избран полиетилен с ниска плътност (LDPE). Изследвани са зеолити с различни физико-химични свойства, включително с широки пори — Бета (BEA/BEB), Фожазит (FAU), Морденит (MOR), както и със средни пори — ZSM-5 (MFI). Всички те са импрегнирани с никел с цел повишаване на каталитичното производство на водород. Каталитичната ефективност е оценена чрез разграждане на LDPE в реактор с фиксиран слой под поток от азот, както и чрез комбинирана система TGA-MS. Всички катализатори показват по-добра активност — т.е. при по-ниски температури в сравнение с чисто термичното разграждане. Ni-LZY-210, Ni-Beta и Ni-CBV712 са активни при ниски температури (около 250 °C) и демонстрират висока селективност към водород (40–50 мол.% от газовата фаза). Те също показват различна селективност към изобутан и по-тежки въглеводороди (C6+). Съставът на кондензираните продукти зависи от вида на зеолита: при Ni-Beta преобладават алкилбензените (C8–13), при Ni-CBV712 се получават около 30 тегл.% разклонени алкани в диапазона C8–10, а при Ni-LZY-210 основно се формират ароматни съединения в диапазона C8–10. Отлагането на кокс също варира в границите от 2 до 20 тегл.%. Присъствието на никел е от

съществено значение за производството на водород — при отсъствието му добивът на водород при чисти зеолитни катализатори е едва между 1% и 7%.

4.6. Kalvachev, Yu., Todorova, T.**,** Nihtianova, D.**, Lazarova, H.**, Popova, M., Fluoride etching of mordenite and its influence on catalytic activity, Journal of Materials Science, 52 (9), 5297-5308 **(2017)**, SJR:0.84, JCR-IF:2.30 за 2017г., **Q1 по SJR за 2017г.,** DOI 10.1007/s10853-017-0769-3

Abstract: Due to its structure and high Si/Al ratio, zeolite mordenite has high thermal and acidic stability. Mordenite-type of zeolites have been used as catalysts in many industrially important reactions such as hydrocracking, hydroisomerization, alkylation, acid-catalyzed isomerization of alkanes and aromatics, reforming. In order to overcome the problem of the limited access to the active sites, OSDA free synthesized mordenite undergoes fluoride etching as a post-synthetic treatment. The post-synthetic treatment is performed with hydrofluoric acid in combination with ammonium fluoride. Thus, the porosity is enhanced additionally without changing considerably the Si/Al ratio of the zeolite framework. All samples have been characterized by X-ray diffraction analysis, nitrogen adsorption, scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy and solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. The catalytic activity of the samples obtained has been investigated in the reaction of mxylene transformation. All mordenite samples having undergone post-synthetic treatment exhibit catalytic activity higher than that of the parent sample.

Калвачев, Ю., Тодорова, Т., Нихтянова, Д., **Лазарова, Х.,** Попова, М.**, Флуорно ецване на морденит и неговото влияние върху каталитичната активност.**

Резюме: Благодарение на своята структура и високото съотношение Si/Al, зеолитът - морденит, който притежава висока термична и киселинна стабилност. Зеолити от типа морденит се използват като катализатори в редица индустриално значими реакции като хидрокрекинг, хидроизомеризация, алкилиране, киселинно-катализирана изомеризация на алкани и ароматни съединения, риформинг. За да се преодолее проблемът с ограничения достъп до активните центрове, морденит, синтезиран без органични структуроопределящи агенти (OSDA-free), се подлага на флуорно ецване като постсинтетична обработка. Обработката се извършва с флуороводородна киселина в комбинация с амониев флуорид. По този начин се повишава порьозността, без значително да се променя съотношението Si/Al в зеолитната рамка. Всички проби са охарактеризирани чрез рентгенова дифракция, адсорбция на азот, сканираща електронна микроскопия, високорезолюционна трансмисионна електронна микроскопия и ЯМР спектроскопия в твърдо състояние. Каталитичната активност на получените проби е изследвана в реакцията на трансформация на м-ксилен. Всички проби от морденит, подложени на постсинтетична обработка, показват по-висока каталитична активност спрямо изходната проба.

Критерий Г. Показател 7. Научна публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus), извън хабилитационния труд

7.1. Vicente, A. I., Coelho, J. A. S., Simeonov, S. P., **Lazarova, H. I.**, Popova, M. D., Afonso, C. A. M, Oxidation of 5-Chloromethylfurfural (CMF) to 2,5-Diformylfuran (DFF), Molecules, 22 (2), 329 **(2017)**, SJR:0.54, JCR-IF:2.47 за 2017г., **Q2 по SJR за 2017г.,** DOI:10.3390/molecules22020329

Abstract: 2,5-Diformylfuran (DFF) is an important biorenewable building block, namely for the manufacture of new polymers that may replace existing materials derived from limited fossil fuel resources. The current reported methods for the preparation of DFF are mainly derived from the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and, to a lesser extent, directly from fructose. 5-Chloromethylfurfural (CMF) has been considered an alternative to HMF as an intermediate building block due to its advantages regarding stability, polarity, and availability from glucose and cellulose. The only reported method for the transformation of CMF to DFF is restricted to the use of DMSO as the solvent and oxidant. We envisioned that the transformation could be performed using more attractive conditions. To that end, we explored the oxidation of CMF to DFF by screening several oxidants such as H_2O_2, oxone, and pyridine *N*-oxide (PNO); different heating methods, namely thermal and microwave irradiation (MWI); and also flow conditions. The combination of PNO (4 equiv.) and $Cu(OTf)_2$ (0.5 equiv.) in acetonitrile was identified as the best system, which lead to the formation of DFF in 54% yield under MWI for 5 min at 160◦C. Consequently, a range of different heterogeneous copper catalysts were tested, which allowed for catalyst reuse. Similar results were also observed under flow conditions using copper immobilized on silica under thermal heating at 160◦C for a residence time of 2.7 min. Finally, HMF and 5,5*0*-oxybis(5-methylene-2-furaldehyde) (OBMF) were the only byproducts identified under the reaction conditions studied.

Висенте, А. И., Коелю, Ж. А. С., Симеонов, С. П., **Лазарова, Х. И.**, Попова, М. Д., Афонсу, К. А. М.**, Окисление на 5-хлорометилфурфурал (CMF) до 2,5-диформилфуран (DFF).**

Резюме: 2,5-Диформилфуран (DFF) е важен биообновяем градивен елемент, особено за производството на нови полимери, които могат да заменят съществуващи материали, получени от ограничени изкопаеми ресурси. Съществуващите методи за получаване на DFF се основават главно на окисление на 5-хидроксиметилфурфурал (HMF) и, в по-малка степен, директно от фруктоза. 5-Хлорометилфурфурал (CMF) се разглежда като алтернатива на HMF поради предимствата си, свързани със стабилност, полярност и възможност за добив от глюкоза и целулоза. Единственият досега описан метод за трансформация на CMF в DFF включва използването на диметилсулфоксид (DMSO) едновременно като разтворител и окислител. Ние предположихме, че трансформацията може да се осъществи при по-привлекателни условия. За тази цел изследвахме окислението на CMF до DFF с различни окислители като водороден пероксид (H_2O_2), оксон и пиридин N-оксид (PNO), както и при различни методи на нагряване — термично и с микровълнова радиация (MWI), включително и в потокови условия. Най-добрата система включваше PNO (4 екв.) и $Cu(OTf)_2$ (0.5 екв.) в

ацетонитрил, което доведе до получаване на DFF с добив 54% след 5 минути микровълново нагряване при 160 °C. Изпробвани бяха и различни хетерогенни медни катализатори, позволяващи повторна употреба. Подобни резултати бяха наблюдавани и при потокови условия с мед, имобилизиран върху силикагел, при термично нагряване на 160 °C и време на престой 2.7 минути. Единствените идентифицирани странични продукти при изследваните условия бяха HMF и 5,5'-оксибис(5-метилен-2-фуралдехид) (OBMF).

7.2. Popova, M., **Lazarova, H.**, Trusheva, B., Popova, M., Bankova, V., Mihály, J., Najdenski, H., Tsvetkova, I., Szegedi, Á, Nanostructured silver silica materials as potential propolis carriers, Microporous and Mesoporous Materials, 263, 28-33 **(2018)**, SJR:1.07, JCR-IF:4.18 за 2018г., **Q1 по SJR за 2018г.,** DOI:10.1016/j.micromeso.2017.11.043

Abstract: It is reported for first time, that silver modified nanoporous MCM-41 or SBA-15 silicas are promising carriers for the preparation of poplar propolis loaded dermal formulations. MCM-41 or SBA-15 were successfully modified with 5–15 nm sized silver nanoparticles by direct or post synthesis methods. The formed silver nanoparticles are stabilized in the channels or on the outer surface of nanoporous supports. Poplar propolis molecules were loaded into the mesoporous channels by impregnation. The parent and poplar propolis loaded formulations were characterized by powder XRD, N_2 physisorption, thermal analysis and ATR FT-IR spectroscopy. In vitro release of poplar propolis and silver was studied in phosphate buffer at pH = 5.5 which is typical for dermal formulations. Adsorption of poplar propolis on nanoporous silica particles significantly improves its water solubility. More over propolis loaded silver-silica systems show significantly better antibacterial and antifungal activities than poplar propolis and silver-modified carriers themselves.

Попова, М., **Лазарова, Х.**, Трушева, Б., Попова, М., Банкова, В., Михай, Й., Найденски, Х., Цветкова, И., Сезгеди, А.**, Наноструктурирани сребърно-силициеви материали като потенциални носители на прополис.**

Резюме: За първи път се съобщава, че сребърно-модифицираните нанопорести силициеви материали MCM-41 и SBA-15 са обещаващи носители за разработване на дермални продукти, съдържащи тополов прополис. MCM-41 и SBA-15 бяха успешно модифицирани със сребърни наночастици с размери между 5 и 15 nm чрез директен или постсинтетичен метод. Образуваните сребърни наночастици са стабилизирани в каналите или върху външната повърхност на нанопорестите носители. Молекулите на тополовия прополис бяха натоварени в мезопорестите канали чрез импрегниране. Получените материали – първични и натоварени с прополис – бяха характеризирани с прахова рентгенова дифракция (XRD), азотна физисорбция, термичен анализ и ATR FT-IR спектроскопия. Изследвано беше in vitro освобождаването на прополис и сребро в фосфатен буферен с разтвор pH = 5.5, характерен за дермални продукти.

Адсорбцията на прополис върху нанопорестите силициеви частици значително подобрява водоразтворимостта му. Освен това, системите с прополис, натоварени върху сребърно-силициеви носители, проявяват значително по-добра антибактериална и противогъбична активност в сравнение както с чистия прополис, така и със самите сребърно-модифицирани носители.

7.3. Pavlovic, J., Popova, M., Mihalyi, R.M., Mazaj, M., Mali, G., Kovač, J., **Lazarova, H.**, Rajic, N, Catalytic activity of SnO^{2-} and SO_4/SnO^{2-}containing clinoptilolite in the esterification of levulinic acid, Microporous and Mesoporous Materials, 279, 10-18 **(2019)**, SJR:1.09, JCR-IF:4.2 за 2019г.**, Q1 по SJR за 2019г.,** DOI:10.1016/j.micromeso.2018.12.009

Abstract: Catalysts based on natural zeolite – clinoptilolite loaded with either SnO_2 (TOHCLI) or sulfated SnO_2 (STOHCLI) were prepared and tested in the esterification of levulinic acid (LA) with octanol or ethanol. The Sn content in TOHCLI and STOHCLI varied from 4.5 to 12.3 wt.%. The catalysts were characterized by powder X-ray diffraction method, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy, thermal analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, N_2 physisorption at -196 °C, ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR solid state spectroscopy and FTIR spectroscopy for analysis of acidic centers. A high conversion rate of LA into octyl- (OLA) or ethyl levulinate (ELA) was obtained for both TOHCLI and STOHCLI. TOHCLI showed a high activity in the conversion of LA into OLA (55%) and a moderate activity in the conversion to ELA (22%). STOHCLI led to a total conversion of LA to OLA and ELA due to the presence of a high amount of Brønsted and Lewis acid sites in the catalysts. The catalytic activity decreased to 86% for OLA and to 66% for ELA after next five cycles. Lower catalytic activity in the repeated cycles during ELA formation was explained by pore blockage due to coke formation.

Павлович, Й., Попова, М., Михайи, Р. М., Мазай, М., Мали, Г., Ковач, Я., **Лазарова, Х.,** Райич, Н., **Каталитична активност на съдържащи SnO^{2-} и SO_4/SnO^{2-} клиноптилолити при естерификацията на левулинова киселина.**

Резюме: Катализатори на основата на природен зеолит – клиноптилолит, натоварен с SnO_2 (TOHCLI) или сулфатиран SnO_2 (STOHCLI), бяха приготвени и тествани при естерификацията на левулинова киселина (LA) с октанол или етанол. Съдържанието на калай (Sn) в TOHCLI и STOHCLI варираще от 4.5 до 12.3 тегловни процента. Катализаторите бяха характеризирани с помощта на рентгенова прахова дифракция, сканираща електронна микроскопия, съчетана с енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия, термичен анализ, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, физисорбция на азот при -196 °C, твърдофазна спектроскопия с магнетичен ядрен резонанс (MAS NMR) за ^{27}Al и ^{29}Si, както и FTIR спектроскопия за анализ на киселинните центрове. Висока степен на преобразуване на LA в октилов (OLA) или етилов левулинат (ELA) беше постигната и с TOHCLI, и със STOHCLI. TOHCLI показа висока активност при превръщането на LA в OLA (55%) и умерена активност

при превръщането в ELA (22%). STOHCLI доведе до пълна конверсия на LA в OLA и ELA, поради наличието на голям брой Брьонстедови и Луисови киселинни центрове в катализаторите. Каталитичната активност намаля до 86% за OLA и до 66% за ELA след пет последователни цикъла. По-ниската активност при повторните цикли за ELA се обяснява с блокиране на порите в резултат на образуване на кокс.

7.4. Simeonov, S., **Lazarova, H**., Marinova, M., Popova, M., Achmatowicz rearrangement enables hydrogenolysis-free gas-phase synthesis of pentane-1,2,5-triol from furfuryl alcohol, Green Chemistry, 21, 5657-5664 **(2019)**, SJR:2.26, JCR-IF:9.41 за 2019г**., Q1 по SJR за 2019г.,** DOI:10.1039/c9gc02888a

Abstract: Highly efficient synthesis of pentane-1,2,5 triol, a promising member of biorenewable C5 alcohols, has been achieved by gas-phase hydrogenation of the Achmatowicz intermediate derived from furfuryl alcohol. The hydrogenation was carried out on monocomponent or bicomponent Ni and/or Pt modified mesoporous silica catalysts. The process features the absence of hydrogenolysis of the furan ring and rendered 100% selectivity together with additional green chemistry benefits, such as mild and simpler solvent free technology that operates at atmospheric pressure. The bicomponent Ni/Pt modified mesoporous silica catalysts exhibited the highest catalytic activity, with 10Ni1Pt/KIT-6 being the most active, providing up to 100% conversion.

Симеонов, С., **Лазарова**, **Х.**, Маринова, М., Попова, М., **Пренареждането по Ахматович позволява газофазен синтез на пентан-1,2,5-триол от фурфурилов алкохол без хидрогенолиза**

Резюме: Постигнат е високоефективен синтез на пентан-1,2,5-триол — обещаващ представител на биообновяемите С5 алкохоли — чрез хидрогениране в газова фаза на междинен продукт от пренареждането по Ахматович, получен от фурфурилов алкохол. Хидрогенирането е извършено върху моно- или бикомпонентни катализатори на основата на никел (Ni) и/или платина (Pt), модифицирани с мезопорести силициеви катализатори. Процесът се отличава с отсъствие на хидрогенолиза на фурановия пръстен и постига 100% селективност, заедно с допълнителни предимства в контекста на зелената химия, като щадящи условия, проста технология без използване на разтворители и работа при атмосферно налягане. Бикомпонентните катализатори с Ni/Pt, модифицирани мезопорести силициеви катализатори, показаха най-висока каталитична активност, като 10Ni1Pt/KIT-6 се откроi като най-активен, осигурявайки до 100% конверсия.

7.5. Boycheva, S., Zgureva, D., Václavíková, M., Kalvachev,Y., **Lazarova,H.**, Popova, M., Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation, Journal of Hazardous Materials, 361, 374-382 **(2019)**, SJR:1.79, JCR-IF:7.65 за 2019г.**, Q1 по SJR за 2019г.,** DOI:10.1016/j.jhazmat.2018.07.020

Abstract: The present study is aimed at investigations on the catalytic activity for total oxidation of volatile organic compounds (VOCs), such as toluene, acetone, n-hexane and dichlorobenzene onto zeolite-like materials synthesized from coal fly ash (FA) directed to development of an economically efficient approach for degradation of VOCs. Fly ash zeolites (FAZ) were prepared by alkaline conversion of FA collected from Thermal Power Plants supplied with lignite coal from "Maritza-East" basin in Bulgaria. Different synthesis procedures double stage fusion-hydrothermal activation, fusion-atmospheric crystallization and atmospheric aging were applied. The synthesis products were identified by X-ray diffraction, and were assigned to zeolite Na-X. Scanning electron microscopy images reveal submicron dimensions of the composing crystallites. Nitrogen adsorption/desorption measurements reveal a mixed micro-mesoporous structure and specific surface area between 116 and 396 m^2/g for the obtained FAZ. Relationships between surface properties, iron content and the catalytic activity of FAZ were investigated and discussed. Copper-modified fly ash zeolites (Cu-FAZ) were prepared by incipient wetness impregnation technique with copper acetylacetonate. The loading of 5 wt. % copper on the zeolite samples was achieved. The catalytic activity of FAZ and Cu-FAZ in the total oxidation of model VOCs mixture containing n - hexane, acetone, toluene, 1,2 dichlorobenzene was evaluated.

Бойчева, С., Згурева, Д., Вацлавикова, М., Калвачев, Ю., **Лазарова, Х.,** Попова, М., **Изследвания върху немодифицирани и медно-модифицирани зеолити от въглищна пепел като хетерогенни катализатори за окисление на летливи органични съединения (VOC)**

Резюме: Настоящото изследване е насочено към изследване на каталитичната активност за пълно окисление на летливи органични съединения (VOC), като толуен, ацетон, n-хексан и дихлорбензен, върху зеолитоподобни материали, синтезирани от летяща пепел (FA) от въглищни електроцентрали. Целта е разработване на икономически ефективен подход за разграждане на VOC. Зеолитите от летяща пепел (FAZ) са получени чрез алкална обработка на пепел, събрана от топлоелектрически централи, захранвани с лигнитни въглища от басейна „Марица-изток" в България. Използвани са различни синтетични подходи: двуетапно сливане-хидротермално активиране, сливане-атмосферна кристализация и атмосферно стареене. Синтезираните продукти са идентифицирани чрез рентгенова дифракция и са определени като зеолит Na-X. Снимки от сканираща електронна микроскопия показват субмикронни размери на кристалитите. Измерванията на адсорбция/десорбция на азот разкриват смесена микро-мезопореста структура и специфична повърхностна площ между 116 и 396 m^2/g за получените FAZ. Изследвани и обсъдени са зависимостите между повърхностните свойства, съдържанието на желязо и каталитичната активност на FAZ. Медно-модифицирани зеолити от летяща пепел (Cu-FAZ) са приготвени чрез техника на навлажняване до наситеност с меден ацетилацетонат. Постигнато е натоварване от 5 тегл. % мед върху зеолитните проби. Оценена е каталитичната активност на FAZ и Cu-

FAZ при пълното окисление на моделна смес от VOC, съдържаща n-хексан, ацетон, толуен и 1,2-дихлорбензен.

7.6. Pardo Cuervo, O. H., Simeonov, S. P., Peixoto, A. F., Popova, M. D., **Lazarova, H. I.,** Romanelli, G. P., Martínez, J. J., Freire, C., Afonso, C. A. M., Efficient Continuous Production of the Biofuel Additive 5-(t-Butoxymethyl) Furfural from 5-Hydroxymethylfurfural, Energy Technology, 7, 11 (2019), **SJR:0.85,** JCR-IF:3.16 за 2019г., **Q1 по SJR за 2019г.,** DOI:10.1002/ente.201900780

Abstract: The catalytic etherification of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) with t-butanol to a biofuel additive 5-(t-butoxymethyl) furfural (t-BMF) is studied by screening 27 heterogeneous protic and/or Lewis acids. Preyssler heteropolyacid H14[NaP5W30O110] and Montmorillonite-based CLOI_CSP catalysts are identified as the most efficient ones, allowing the etherification to reach the t-BMF/HMF equilibrium faster (1:1), thus promoting minimum side reactions. Further optimization of the batch experimental conditions, namely catalyst loading, temperature, HMF concentration, time, t-BMF stability, and additives, allows the t-BMF/HMF equilibrium to be reached in less than 3 h with outstanding selectivity >95%. Under optimized conditions, CLOI_CSP is reused for four cycles without significant loss of efficiency. In addition, it exhibits high efficiency under flow conditions, allowing continuous production of t-BMF up to 0.7 g t-BMF g^{-1} catalyst/min^{-1} at high concentrations of HMF.

Куерво, П. О. Х, Симеонов, С. П., Пейшоту, А. Ф., Попова, М. Д., **Лазарова, Х. И.,** Романели, Г. П., Мартинес, Х. Х., Фрейре, К., Афонсу, К. А. М., **Ефективно непрекъснато производство на биоадитива 5-(трет-бутоксиметил)фурфурал от 5-хидроксиметилфурфурал**

Резюме: Изследвана е каталитичната етерификация на 5-хидроксиметилфурфурал (HMF) с t-бутанол до биоадитива 5-(t-бутоксиметил)фурфурал (t-BMF), чрез скрининг на 27 хетерогенни протонни и/или на Люис киселини. Хетерополикиселината на Прейслер $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ и катализаторите на основата на монтморилонит (CLOI_CSP) са идентифицирани като най-ефективни, като позволяват по-бързо достигане на равновесие между t-BMF и HMF (в съотношение 1:1), минимизирайки страничните реакции. По-нататъшна оптимизация на експерименталните условия в периодичен режим — включително количество катализатор, температура, концентрация на HMF, време, стабилност на t-BMF и добавки — води до достигане на равновесие t-BMF/HMF за по-малко от 3 часа при отлична селективност >95%. При оптимизирани условия катализаторът CLOI_CSP може да бъде използван повторно в четири последователни цикъла без значителна загуба на ефективност. Освен това той показва висока ефективност и при проточни условия, позволявайки непрекъснато производство на t-BMF до 0.7 g t-BMF g^{-1} катализатор/минута$^{-1}$ при високи концентрации на HMF.

7.7. Popova, M., Boycheva, S., **Lazarova, H**., Zgureva, D., Lázár, K., Szegedi, Á., VOC oxidation and CO_2 adsorption on dual adsorption/catalytic system based on fly ash zeolites, Catalysis Today, 357, 518-525 **(2020)**, **SJR:1.40,** JCR-IF:4.89 за 2020г., **Q1 по SJR за 2020г.,** DOI:10.1016/j.cattod.2019.06.070

Abstract: Zeolite NaX was prepared by conversion of coal ash residue, collected from the electrostatic precipitator of a thermal power plant supplied with lignite coal, by treatment with alkaline solution. Three different synthesis procedures, namely hydrothermal activation, double stage fusion-hydrothermal activation, and atmospheric aging, were applied. Formation of zeolite NaX, accompanied by iron oxides or $Fe^{2+/3+}$ ions incorporated in the zeolite matrix was found. The zeolite crystallites are with uniform size around 1–2 μm. The obtained materials showed the formation of a micro-mesoporous composite with relatively high specific surface area (between 220 and around 500 m^2/g). Fly ash zeolites (FAZ) showed high capacity for CO_2 adsorption depending on the state of iron in the zeolite structure. Cobalt-modified fly ash zeolites (Co-FAZ) were prepared by incipient wetness impregnation technique with 6 wt. % cobalt loading. The initial and cobalt modified FAZ showed high activity in degradation of different VOCs (acetone, n-hexane, toluene and 1,2 dichlorobenzene). It was established that the extent of zeolitization and the state of iron in FAZ are critical parameters for the catalytic activity. The obtained initial and modified fly ash zeolites are promising candidates for development of a dual catalytic/adsorption system for VOCs and CO_2 elimination.

Попова, М., Бойчева, С., **Лазарова, Х.,** Згурева, Д., Лазар, К., Сезгеди, А., **Окисление на летливи органични съединения (VOC) и адсорбция на CO_2 върху комбинирана адсорбционно-каталитична система на основата на зеолити от летяща пепел.**

Резюме: Зеолит NaX беше получен чрез преобразуване на остатъчна летяща пепел, събрана от електростатичен утаител на топлоелектрическа централа, захранвана с лигнитни въглища, посредством обработка с алкален разтвор. Приложени бяха три различни синтетични процедури: хидротермално активиране, двуетапно сливане-хидротермално активиране и атмосферно стареене. Установено беше образуване на зеолит NaX, съпроводено с присъствие на железни оксиди или Fe^{2+}/Fe^{3+} йони, внедрени в зеолитната матрица. Получените зеолитни кристалити са с еднакви размери около 1–2 μm. Материалите представляват микро-мезопорест композит с относително висока специфична повърхностна площ (между 220 и около 500 m^2/g). Зеолитите от летяща пепел (FAZ) показаха висока способност за адсорбция на CO_2, в зависимост от състоянието на желязото в зеолитната структура. Модифицирани с кобалт зеолити от летяща пепел (Co-FAZ) бяха получени чрез техника на навлажняване до наситеност с 6 тегл. % съдържание на кобалт. Началните и кобалтово модифицираните FAZ показаха висока активност при разграждането на различни летливи органични съединения (ацетон, n-хексан, толуен и 1,2-дихлорбензен). Установено бе, че степента на зеолитизация и състоянието на желязото в FAZ са критични параметри за каталитичната активност. Получените немодифицирани и

модифицирани зеолити от летяща пепел са обещаващи кандидати за разработване на комбинирана каталитично-адсорбционна система за елиминиране на VOC и CO_2.

7.8. Boycheva, S., Zgureva, D., **Lazarova, H**., Lazarova, K., Popov, C., Babeva, T., Popova, M., Processing of high-grade zeolite nanocomposites from solid fuel combustion by-products as critical raw materials substitutes, Manufacturing Review, 7, Article number 22 **(2020)**, SJR:0.50, JCR-IF:1.44 за 2020г., **Q2 по SJR за 2020г.,** DOI:10.1051/mfreview/2020019

Abstract: High-grade zeolite nanocomposites are synthesized utilizing solid by-products from combustion of coal for energy production in Thermal Power Plants applying alkaline aging, hydrothermal and fusion-hydrothermal activation procedures. The obtained coal ash zeolites were studied with respect to their chemical and phase composition, morphology, surface parameters and thermal properties. It was found that they are distinguished in nanocrystalline morphology and significant content of iron oxide nanoparticles (g-Fe_2O_3, a-Fe_2O_3, g-Fe_3O_4) and doping elements (Cu, Co, Mn, V, W, etc.) transferred from the raw coal ash, and therefore they are assumed as nanocomposites. Coal fly ash zeolite nanocomposites are characterized by a mixed micro-mesoporous texture, significant concentration of acidic Brønsted centers due to their high surface insaturation, high chemical and thermal stabilty. This unique combination of compositional and textural properties predetermines the application of these materials as catalysts for thermal oxidation processes, anticorrosion barrier coatings, carbon capture adsorbents, matrices for hosting functional groups, detergents etc. Examples for coal fly ash zeolite applications for substitution of critical raw materials in practice are provided.

Бойчева, С., Згурева, Д., **Лазарова, Х.**, Лазарова, К., Попов, Ц., Бабева, Т., Попова, М., **Обработка на висококачествени зеолитни нанокомпозити от странични продукти при изгаряне на твърди горива като заместители на критични суровини.**

Резюме: Висококачествени зеолитни нанокомпозити са синтезирани чрез използване на твърди странични продукти от изгарянето на въглища за енергийно производство в топлоелектрически централи, като се прилагат процедури на алкално стареене, хидротермално и сливане-хидротермално активиране. Получените зеолити от летяща пепел са изследвани по отношение на тяхната химична и фазова композиция, морфология, повърхностни параметри и термични свойства. Установено е, че те се отличават с нанокристална морфология и значително съдържание на наночастици от железни оксиди (γ-Fe_2O_3, α-Fe_2O_3, γ-Fe_3O_4), както и допанти (Cu, Co, Mn, V, W и др.), прехвърлени от първичната летяща пепел, което позволява те да бъдат класифицирани като нанокомпозити. Зеолитните нанокомпозити от летяща пепел се характеризират със смесена микро-мезопореста текстура, значителна концентрация на киселинни центрове от типа Брьонстед поради високата повърхностна ненаситеност, както и с висока химична и термична стабилност. Тази уникална комбинация от съставни и текстурни свойства предопределя приложението на тези материали като катализатори за термични окислителни процеси, антикорозионни защитни покрития, адсорбенти за

улавяне на въглерод, матрици за носители на функционални групи, съставки за препарати и др. Представени са примери за практическо приложение на зеолитите от летяща пепел като заместители на критични суровини.

7.9. Boycheva, S., Zgureva, D., Lazarova, K., Babeva, T., Popov, C., **Lazarova, H**., Popova, M., Progress in the utilization of coal fly ash by conversion to zeolites with green energy applications, Materials, 13, 9 **(2020)**, SJR:0.65, JCR-IF:3.06 за 2020г., **Q2 по SJR за 2020г.,** DOI:10.3390/MA13092014

Abstract: Fly ash (FA) from lignite coal combusted in different Thermal Power Plants (TPPs) was used for the synthesis of zeolites (FAZs) of the Na-X type by alkaline activation via three laboratory procedures. FAZs were characterized with respect to their morphology, phase composition and surface properties, which predetermine their suitability for applications as catalysts and adsorbents. FAZs were subsequently modified with metal oxides (CuO) to improve their catalytic properties. The catalytic activity of non-modified and CuO-modified FAZs in the total oxidation of volatile organic compounds was investigated. FAZs were studied for their potential to retain CO_2, as their favorable surface characteristics and the presence of iron oxides make them suitable for carbon capture technologies. Thin films of FAZs were deposited by in situ crystallization, and investigated for their morphology and optical sensitivity when exposed to pollutants in the gas phase, e.g., acetone. This study contributes to the development of novel technological solutions for the smart and valuable utilization of FA in the context of the circular economy and green energy production.

Бойчева, С., Згурева, Д., Лазарова, К., Бабева, Т., Попов, Ц., **Лазарова, Х.,** Попова, М., **Напредък в оползотворяването на летяща пепел чрез преобразуването ѝ в зеолити с приложения в областта на зелената енергия**.

Резюме: Летяща пепел (FA) от изгаряне на лигнитни въглища в различни топлоелектрически централи (ТЕЦ) беше използвана за синтез на зеолити (FAZ) от тип Na-X чрез алкална активация по три лабораторни процедури. Получените FAZ бяха характеризирани по отношение на тяхната морфология, фазов състав и повърхностни свойства, които определят тяхната приложимост като катализатори и адсорбенти. FAZ бяха впоследствие модифицирани с метални оксиди (CuO) с цел подобряване на каталитичните им свойства. Изследвана беше каталитичната активност на немодифицирани и CuO-модифицирани FAZ при пълно окисление на летливи органични съединения. FAZ бяха също така проучени за способността си да задържат CO_2, като благоприятните им повърхностни характеристики и наличието на железни оксиди ги правят подходящи за технологии за улавяне на въглерод. Тънки филми от FAZ бяха отложени чрез ин ситу кристализация и изследвани по отношение на тяхната морфология и оптична чувствителност при излагане на замърсители в газова фаза, например ацетон. Настоящото изследване допринася за разработването на нови технологични решения за интелигентно и ефективно оползотворяване на летящата пепел в контекста на кръговата икономика и производството на зелена енергия.

7.10. Boycheva, S., Zgureva, D., **Lazarova, H**., Popova, M., Comparative studies of carbon capture onto coal fly ash zeolites Na-X and Na–Ca-X, Chemosphere, 271 **(2021)**, SJR:1.63, JCR-IF:7.06 за 2021г.**, Q1 по SJR за 2021г.,** DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.129505

Abstract: The combustion of coal in Thermal Power Plants generates fine dust particles (coal fly ash, CFA), which are collected from the flue gas streams and deposited as solid wastes. One of the technologically reliable solutions for utilization of CFA is its alkaline conversion into zeolites. The present study focuses on the influence of calcium content in CFA on the chemical and phase composition, morphology and surface properties of coal fly ash zeolites. Comparative studies of the capacity of zeolites of Na-X and Na-Ca-X types from coal fly ash to capture carbon emissions under static and dynamic conditions have been performed. The present study answers a key question from a practical point of view, how does moisture in flue gases affect the adsorption of carbon dioxide on zeolites. The development of efficient adsorbents from CFA with varying composition will contribute to a number of environmental benefits and to the development of efficient CO_2 capture technologies in the context of the circular economy.

Бойчева, С., Згурева, Д., **Лазарова, Х.,** Попова, М., **Сравнителни изследвания на улавянето на въглерод върху зеолити от летяща пепел Na-X и Na–Ca-X.**

Резюме: Изгарянето на въглища в топлоелектрически централи генерира фини прахови частици (летяща пепел, CFA), които се улавят от димните газове и се депонират като твърди отпадъци. Едно от технологично надеждните решения за оползотворяване на летящата пепел е нейното алкално преобразуване в зеолити. Настоящото изследване е фокусирано върху влиянието на съдържанието на калций в CFA върху химичния и фазовия състав, морфологията и повърхностните свойства на зеолитите, получени от летяща пепел. Извършени са сравнителни изследвания на способността на зеолити от тип Na-X и Na–Ca-X, синтезирани от летяща пепел, да улавят въглеродни емисии при статични и динамични условия. Настоящото изследване дава отговор на ключов практически въпрос – как влияе влагата в димните газове върху адсорбцията на въглероден диоксид върху зеолитите. Разработването на ефективни адсорбенти от летяща пепел с различен състав ще допринесе за редица екологични ползи и за развитието на ефективни технологии за улавяне на CO_2 в контекста на кръговата икономика.

7.11. Žumbar, T., Ristić, A., Dražić, G., **Lazarova, H**., Volavšek, J., Pintar, A., Logar, N. Z., Tušar, N. N., Influence of alumina precursor properties on cu-fe alumina supported catalysts for total toluene oxidation as a model volatile organic air pollutant, Catalysts, 11 (2), 252, 1-26 **(2021)**, SJR:0.8, JCR-IF:4.15 за 2021г., **Q2 по SJR за 2021г.,** DOI:10.3390/catal11020252

Abstract: The structure–property relationship of catalytic supports for the deposition of redox-active transition metals is of great importance for improving the catalytic efficiency and reusability of the catalysts. In this work, the role of alumina support precursors of Cu-

Fe/Al_2O_3 catalysts used for the total oxidation of toluene as a model volatile organic air pollutant is elucidated. Surface characterization of the catalysts revealed that the surface area, pore volume and acid site concentration of the alumina supports are important but not the determining factors for the catalytic activity of the studied catalysts for this type of reaction. The determining factors are the structural order of the support precursor, the homogeneous distribution of the catalytic sites and reducibility, which were elucidated by XRD, NMR, TEM and temperature programed reduction (TPR). $Cu–Fe/Al_2O_3$ prepared from bayerite and pseudoboehmite as highly ordered precursors showed better catalytic performance compared to $Cu-Fe/Al_2O_3$ derived from the amorphous alumina precursor and dawsonite. Homogeneous distribution of Fe_xO_y and CuO_x with defined Cu/Fe molar ratio on the Al_2O_3 support is required for the efficient catalytic performance of the material. The study showed a beneficial effect of low iron concentration introduced into the alumina precursor during the alumina support synthesis procedure, which resulted in a homogeneous metal oxide distribution on the support.

Зумбар, Т., Ристич, А., Дражич, Г., **Лазарова, Х.**, Волавшек, Й., Пинтар, А., Логар, Н. З., Тушар, Н. Н., **Влияние на свойствата на прекурсора на алуминиев оксид върху Cu-Fe катализатори, поддържани върху алумина, за пълно окисление на толуен като модел на летливо органично замърсяващо вещество във въздуха.**

Резюме: Връзката между структурата и свойствата на каталитичните носители за отлагане на редокс-активни преходни метали е от съществено значение за подобряване на каталитичната ефективност и повторна употреба на катализаторите. В настоящото изследване е изяснена ролята на прекурсорите на алуминиевия оксид като носители в катализаторите $Cu-Fe/Al_2O_3$, използвани за пълното окисление на толуен – моделно летливо органично замърсяващо вещество във въздуха. Характеризирането на повърхността на катализаторите разкри, че площта на повърхността, обемът на порите и концентрацията на киселинни центрове в носителите са важни, но не и определящи фактори за каталитичната активност при този тип реакция. Определящи са структурната подреденост на прекурсора на носителя, хомогенното разпределение на каталитичните центрове и редуцируемостта, изяснени чрез XRD, ЯМР, TEM и температурно-програмирано редуциране (TPR). $Cu–Fe/Al_2O_3$, приготвен от байерит и псевдобемит като силно подредени прекурсори, показа по-добри каталитични характеристики в сравнение с катализатори, получени от аморфен алуминиев оксид и даусонит. За ефективна каталитична активност е необходимо хомогенно разпределение на Fe_xO_y и CuO_x с точно определено молно съотношение Cu/Fe върху Al_2O_3 носителя. Изследването показа благоприятния ефект от ниска концентрация на желязо, добавено в прекурсора на алуминиевия оксид по време на синтеза на носителя, което води до хомогенно разпределение на металните оксиди върху повърхността.

7.12. Boycheva, S.; Zgureva-Filipova, D., Popov, C., **Lazarova, H**., Popova, M., Plasma-Modified Coal Fly Ash Zeolites with Enhanced Catalytic Efficiency toward the Total Oxidation

of Volatile Organic Compounds as Low-Cost Substitutes for Platinum Group Metals Catalysts, Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science, 219 (15), Article number 2100632 **(2022)**, SJR:0.49, JCR-IF:2.17 за 2022г**., Q2 по SJR за 2022г.,** DOI:10.1002/pssa.202100632

Abstract: The initial coal fly ash zeolites (CFAZ) are obtained from raw coal fly ash with two SiO_2/Al_2O_3 ratios of 2.0 and 2.2 by hydrothermal activation or by twostage process. Microwave plasma surface treatment of CFAZ is performed to modify their surface and therefore their catalytic activity in total VOC oxidation. CHF3 and SF6 are used as plasma agents at two different treatments times—30 s and 60 s. The obtained hierarchal CFAZ are characterized by X-ray diffraction, N_2-physisorption, temperature programmed reduction experiments, UV–vis spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy to clarify the effect of plasma treatment on the surface and reduction properties, morphology and structure of the modified samples. The catalytic performance of the modified CFAZ is investigated in a flow system toward toluene oxidation in the temperature range of 250–520°C. It has been observed that CHF_3 favors the catalytic activity of CFAZ at shorter treatment duration, while SF_6 inhibits their catalytic properties. The development of efficient low-cost catalyst will contribute to the saving of critical raw materials such as platinum group metals, and to the utilization of the enormous resource of coal ash instead of its landfilling in accordance to the development of circular economy and smart waste management.

Бойчева, С.; Згурева-Филипова, Д., Попов, Ц., **Лазарова, Х.,** Попова, М., **Плазменно модифицирани зеолити от летяща пепел с повишена каталитична ефективност за пълно окисление на летливи органични съединения като евтини заместители на катализатори от платинената група метали**.

Резюме: Първоначалните зеолити от летяща пепел (CFAZ) са получени от сурова летяща пепел с два различни SiO_2/Al_2O_3 коефициента – 2.0 и 2.2 – чрез хидротермална активация или двустепенен процес. Повърхностната обработка на CFAZ чрез микровълнова плазма е извършена с цел модифициране на тяхната повърхност и съответно подобряване на тяхната каталитична активност при пълното окисление на летливи органични съединения (VOC). Използвани са CHF_3 и SF_6 като плазмени агенти при два различни времена на обработка – 30 секунди и 60 секунди. Получените йерархични CFAZ са характеризирани с помощта на рентгенова дифракция (XRD), N_2-физисорбция, температурно-програмирано редукция (TPR), UV–vis спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), за да се изясни ефектът от плазмената обработка върху повърхността, редукционните свойства, морфологията и структурата на модифицираните проби. Каталитичната активност на модифицираните CFAZ е изследвана във флоу система при окисление на толуен в температурния диапазон 250–520 °C. Установено е, че CHF_3 подобрява каталитичната активност на CFAZ при по-кратка обработка, докато SF_6 потиска техните каталитични свойства. Разработката на ефективни и евтини катализатори допринася за спестяване на критични суровини като металите от платинената група и за оползотворяване на огромния ресурс от летяща пепел, вместо неговото депониране, в съответствие с принципите на кръговата икономика и интелигентното управление на отпадъците.