РЕЦЕНЗИЯ

от **доц. д-р инж. Димитринка Алексиева Николова**,

Институт по катализ – БАН

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „*доктор*"
професионално направление: *4.2 Химически науки*
научна специалност: „*Химична кинетика и катализ*"
Със заповед № РД-09-43/07.07.2025 г. на Директора на ИК – БАН

Автор на дисертационния труд: *ас. Божидар Красимиров Граховски*, лаборатория "Катализ за енергия и опазване на околната среда"

Тема на дисертационния труд: „*Катализатори на основата на оксиди на преходни метали за пълно окисление на летливи органични съединения (ЛОС) и CO*".

Научен ръководител: *проф. д-р Силвия Тодорова, ИК-БАН*

Автор на дисертационния труд е асистент Божидар Красимиров Граховски – редовен докторант към Институт по катализ – Българска академия на науките, лаборатория „Катализ за енергия и опазване на околната среда", с научен ръководител проф. д-р Силвия Тодорова.

Представеният от докторант ас. Божидар Граховски комплект материали е в съответствие с Правилника за развитие на академичния състав на ИК-БАН и отговаря на критериите на института за придобиване на научната и образователна степен „доктор".

Божидар Красимиров Граховски през 2020 г. започва работа като химик в Института по катализ при БАН. От януари 2021 г. до декември 2023 г. е редовен докторант в ИК-БАН. Назначен е като асистент в Институт по катализ, лаборатория „Катализ за енергия и опазване на околната среда" от 2024 година.

Дисертационният труд на докторант Граховски е посветен на каталитичното окисление на вредни замърсители като летливи органични съединения (ЛОС) и въглероден оксид, позволяващо по-ниски работни температури и по-нисък разход на енергия. ЛОС са

основни прекурсори за образуването на озон в тропосферата и вторични органични аерозоли – ключови замърсители, които влошават качеството на въздуха и вредят на здравето. Тези вещества с висока летливост се отделят в атмосферата при различни промишлени процеси – производство на бои и лакове, химическа и нефтохимическа индустрия, фармацевтика и др. Въглеродният оксид е друг силно токсичен замърсител, който възниква при непълно изгаряне на органични горива като природен газ, нефт, бензин, въглища в промишлеността и транспортът. Тематиката е важна и актуална, тъй като ефективното обезвреждане или оползотворяване на ЛОС и СО е важен екологичен и икономически приоритет, както иразработка на евтини и устойчиви катализатори без благородни метали. Темата за ЛОС и СО като ценен ресурс за енергия и химическа индустрия, а не само като замърсител е доста актуална, защото се преминава от идеята за тяхното „обезвреждане“ към идеята „оползотворяване“ чрез катализ. Интеграция на процесите с концепцията за кръгова икономика и декарбонизация е иновационна тенденция и правят процесът на каталитичното окисление изключително актуален. Затова, **изследванията на ас. Граховски могат да се определят като актуални и иновативни с фундаментален и научно-приложен характер**.

Дисертационният труд е изложен на 103 страници, включва 32 фигури и 11 таблици. Използвани са 194 литературни източника.

Цел на дисертационния труд е разработване на нови, активни катализатори за пълно окисление на ЛОС и СО посредством модифициране на различни носители като зеолити, зеолити с второ ниво на порьозност и мезопорести материали с кобалтов оксид и кобалтов оксид модифициран с MnOx. Разработка на евтини и устойчиви катализатори без благородни метали е актуална тенденция в съвременните изследвания.

Прегледът на литературата е представен информативно и съответства пряко с поставената цел. Приставен в пет части, литературният обзор е основан на въздействието на ЛОС и СО върху околната среда, източници за тяхното генериране, основни методи за очистване, основните групи катализатори за окисление на основата: на благородни метали; метални оксиди; както и комбинация от благородни метали и оксиди преходни метали. Описани са механизмите за окисление на ЛОС и СО върху оксидни катализатори. Акцента е върху потенциала и предимствата на катализаторите на основата на нанесени кобалтови и

манганови оксиди. Задълбочено е дискутирана и ефективността на носители като порестите материали:

- микропорести зеолитни алумосиликати - като високо силициевия зеолит ZSM-5;
- зеолити с второ ниво на порьозност получени с оптимизирана по отношение специфична повърхност чрез химична обработка с киселини и основи като деалуминизация, десиликация и едновременно извличане на силиций и алуминий чрез смесен разтвор на флуороводородна киселина и амониев флуорид;

Направеният литературен обзор по категоричен начин демонстрира високата компетентност на ас. Граховски в областта на изследването на катализаторите за реакциите на пълно окисление на ЛОС и CO, влиянието на метода на синтез, използваните реагенти като прекурсори на активните компоненти, химическия състав, вида на носителя и взаимодействието на активните компоненти с него, които са отправна точка в неговите научните изследвания. Цитирани са 137 източника.

Приложеният подход на изследване в дисертационния труд на ас. Граховски се основава на дизайн на еднокомпоненти Co_3O_4 и смесенооксидни Co_3O_4-MnOx катализатори с приложение в двете каталитични реакции на окисление на ЛОС и CO. Приложените подходи са **(1)** нанасяне на активните компоненти чрез метода на импрегниране като широко приложим промишлен синтез; **(2)** изследване ефектът на вида на прекурсорите на съответния метал като са използвани ацетатни или нитратни соли като реагенти; **(3)** прилагане на различни носители като алумосиликат ZSM-5 различно съотношение на Si/Al (Si/Al=23, Si/Al=40, Si/Al=50) и мезопорест силициев оксид SBA-15; (**4)** модифициране на порьозността на зеолит ZSM-5 различно съотношение на Si/Al (Si/Al=23, Si/Al=40, Si/Al=50) чрез обработка в смесен разтвор на флуороводородна киселина и амониев флуорид. **Новостта** е използването на този тип зеолитен носител с въведено второ ниво на порьозност (т. нар. йерархична порьозност) като подход за подобряване катализаторня състав за окислението на ЛОС и CO. Анализът на влиянието на вида на оксидната фаза, състоянието и дисперсността на активните компоненти (Co_3O_4 и Co_3O_4-MnOx), ефекта на структурата на носителя, вида на прекурсора върху каталитичната активност и селективност осигурява изпълнение на поставената цел и решаването на формулираните в дисертационния труд задачи.

За оценка на каталитичните свойства като тестови реакции са избрани реакциите на пълно окисление на (1) n-хексан, използван в редица химически производства като разтворител или реагент; (2) пропан и бутан, като основни компоненти на автомобилното гориво; и (3) конверсия на CO до CO_2.

Кристалната структура и наноморфология, текстурните и редукционните свойства, елементният състав, химичното състояние на повърхността, локалната структура и морфологията на каталитичните композиции са подробно охарактеризирани чрез комплекс от физикохимични методи: нискотемпературна физисорбция на N_2; рентгенова флуоресценция; рентгенова дифракция и рентгеново разсейване под малък ъгъл; температурно-програмирана редукция с H_2; инфрачервена и рентгенова фотоелектронна спектроскопия; ядрено-магнитен резонанс и сканираща и трансмисионна електронна микроскопия. Катализаторите са анализирани както в свежо синтезирано състояние, така и след провеждане на каталитичните експерименти.

Научните постижения, представени в дисертационния труд, както и неговите научни приноси, могат да бъдат систематизирани в следните основни направления:

1. Изследване на влиянието на съотношението Si/Al в структурата на носителя ZSM-5 върху каталитичните свойства на Co-ZSM-5 катализатори с едно и също съдържание на кобалт (5 т.%) при реакции на пълно окисление на различни летливи органични съединения (ЛОС) и въглероден оксид.

- Чрез детайлно изследване на обемната и повърхностната структура при вариране на съотношението Si/Al в зеолитния носител ZSM-5, е установено формирането на активната фазата Co_3O_4 в Co-ZSM-5 катализаторите, както и наличието на CoO (Co^{2+}, локализиран в различни позиции — α- и γ-йонообменни места).
- Установено е, че катализаторът с най-ниско съотношение Si/Al = 23, 5Co-ZSM-5 (Si/Al = 23), проявява най-висока активност и при двете реакции на окисление. При него съдържанието на активната фаза Co_3O_4 е най-голямо, както и количеството кобалт на повърхността в оксидно състояние Co^{3+}, в сравнение с катализаторите с по-високи съотношения Si/Al = 40 и 100.

- Установено е, че освен основната фаза от Co_3O_4, където кобъртът се намира основно в октаедрична Co^{3+} координиранация, наличието също на Co^{2+} йони в октаедрична координиранация във формирания CoO при катализаторите със съотношение Si/Al= 23 и 100 имат принос към по-голямата достъпност на CO и O_2 молекулите до повърхността на катализатора в реакцията на окисление на CO рефлектиращо във висока активност на двата катализаторни състава.

2. Изследване на каталитичните възможности на катализаторите, получени на основата йерархичени ZSM-5 зеолити чрез обработка със смесен разтвор на флуороводородна киселина и амониев флуорид, в реакциите на пълно окисление на пропан и n-хексан.

- Показано е, че обработка със смесен разтвор на флуороводородна киселина и амониев флуорид на зеолит ZSM-5 с различни съотношение на Si/Al = 23, 40 и 50, модифицира зеолитвата структур: (1) Подобрява текстурните характеристики на носителя – повишена специфична повърхност, среден диаметър на порите и обем на мезопори; (2) Променена морфология на третирания на зеолит ZSM-5 – удребняване на частиците и образуването на вторични дефекти; както и (3) предизвиква промени в симетрия на зеолитната решетка.

- Установено е, че катализаторите получени с йерархичени ZSM-5 зеолит се характеризират с различни видове кобалтов оксид: насипни фази от Co_3O_4 силно взаимодействащи с носителя, Co^{2+} йони в йонообменните места и фази от кобалтов силикат. Вследствие, е постигната по-висока каталитична активност в реакциите на пълно окисление на пропан и n-хексан, дължащо се на формирането на оксидни частици с фината дисперсност и наличието на вторична мезопорьозност.

3. Изследване на каталитичните свойства на Co-SBA-15 катализатори в реакциите на пълно окисление на бутан, n-хексан и въглероден оксид в зависимост от вида на прекурсора, използван при импрегниране на мезопорест носител SBA-15, като кобалтов ацетат и нитрат, и въвеждането на манган с състава на катализатора (5 т.% Co и 2.5 т.% Co – 2.5 т.% Mn)

- Анализирана е ролята на реагентите, кобалтов ацетат и нитрат, използвани при за синтез на Co-SBA-15 катализатори, върху структурнитеи морфологични характеристики. Установено е, че изходна сол кобалтов ацетат е предпоставка за по-

висока специфична повърхност и по-голам обем на мезопорите на накаления 5Co-SBA-15 катализатор в сравнение с кобалтов нитрат Този факт е предпоставката за по-високата активност на 5Co-SBA-15 катализатор синтезиран с Co-ацетат.

- С цел получаване по-активен Co-SBA-15 катализатор е изследван промотиращ ефект на мангана. Установено, че катализаторния състав 2.5 т.% Co – 2.5 т.% Mn има по-висока активност в реакциите на пълно окисление на бутан и n-хексан в сравнение с едно-компонентния катализатор с 5 т.% Co. Образуваните по-лесно редуцируеми структури от смесено оксидни Co-Mn фази са причината за по-реактивната катализаторна повърхност.
- Потвърдено е съществен принос на присъствието на Co^{2+} йони в октаедрична координация в CoO съвместно с основната активна фаза от Co3O4 за високата активнос реакцията на окисление на CO на Co-SBA-15 катализатор синтезиран чрез използване на Co-ацетат.

В обобщение, използването на йерархичен зеолит ZSM-5 като носител осигурява по-голям брой каталитично активни центрове и разкрива потенциал за разработване на бъдещи каталитични състави за реакции на пълно окисление. Предложеният механизъм за формиране на фаза от кобалтов силикат в Co-ZSM-5 при прилагане на йерархичен ZSM-5, включващ заместване на силанолови групи и мостово свързани водородни атоми с Co, както и въвеждане на Co атоми в структурата на силиката в тетраедрични позиции, допринася за изясняване на ефекта на вторичната мезопорьозност върху редукционното поведение на катализатора. В съчетание с модифицирането на свойствата на кобалтовите катализатори чрез използване на подходящи прекурсори, като кобалтов ацетат при синтеза, и чрез въвеждането на допълнителни компоненти, например манганов оксид, този подход открива перспективи за създаване на нови каталитични системи за реално приложение, насочени към ограничаване на емисиите на парникови газове.

Постиженията на дисертационния труд имат както научен, така и научно-приложен характер.

Направените изводи в края на дисертацията обобщават и отразяват точно получените резултати. Прави впечатление, че тя е структурирана ясно и стегнато.

Представеният автореферат отразява обективно структурата и съдържанието на дисертационния труд.

Резултатите в дисертационния труд са обобщени в три публикации в специализирани научни списания: Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (2022) с ранг Q3 (**10 т**); Materials Today (2022) с ранг Q2 (**20 т**); Catalysts-MDPI (2023) с ранг Q2 (**20 т**). Общият брой точки по показател Г е 50 т., което надхвърля минималния праг от 30 точки. Сумираните 145 точки за публикувани статии надхвърлят минималните критерии по показател Г, заложени в правилника за прилагане на Закона за развитието на академичния състав в Република България (30 точки). В една от публикациите, докторантът ас. Граховски е първи автор, показващо водещата му роля в изследването. Забелязаните цитати на статиите от дисертационния труд са 13. Представен е списък с участия в 14 международни и национални научни форума. Докторантът е изнесъл лично три устни доклада на национални и международни научни форуми.

Въпроси:

1. Каква е целта на предварителната обработка на образците в реактора в газова смес 84 об.% N_2 и 16 об.% O_2 при 300 °C преди реакцията на пълно окисление на ЛОС?
2. Защо предварителната обработка преди каталитичния тест за окисление на CO се извършва само в N_2?
3. Каква информация дава рентгеновото разсейване под малък ъгъл (SAXS) в допълнение към стандартния XRD при анализ на структурата на катализатора?

Забележка: Би било целесъобразно надписите на ординатите и абсцисите във фигурите да са на български език, съобразно езика на основния текст.

Личните ми впечатления от ас. Божидар Граховски са свързани с неговата работа проект за изпълнение на инвестиция по C2I2 „Повишаване на иновационния капацитет на Българската академия на науките (БАН) в сферата на зелените и цифровите технологии“ от Плана за възстановяване и устойчивост - № BG-RRP-2.017-0007 „Технология за получаване на чист водород за зелена енергия – стъпка напред за нулеви емисии“. Той демонстрира мотивация и самостоятелност като изследовател; научна точност и яснота при представяне на резултатите си; умения за ефективна работа и комуникация с членовете на екипа; готовност

и потенциал за по-нататъшно усъвършенстване на професионализма си; както и коректност и отговорност при представянето на личните си месечни отчети. Допълнително, участието му в представянето на проекта на международния форум Green Transition Forum 5.0 демонстрира ангажираност и активност в популяризирането на научните постижения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Дисертационният труд съдържа резултати, които представляват научно-приложен принос в науката и отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ на БАН.

Дисертационният труд демонстрира задълбочени теоретични знания, професионални умения и цялостно разбиране на каталитичните процеси в научната специалност Химична кинетика и катализ на докторант ас. Божидар Граховски

В заключение, на основание оценката на дисертационния труд, автореферата, постигнатите резултати, научните приноси и общото представяне на ас. Божидар Красимиров Граховски, давам убедително своята ***положителна оценка*** и ***предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „Доктор“*** на асистент Божидар Красимиров Граховски в област на висше образование: професионално направление: 4.2 Химически науки, научна специалност: „Химична кинетика и катализ".

София, 25.09.2025 г. Рецензент:

/доц. д-р Д. Николова/