Р Е Ц Е Н З И Я

от проф. дн. Маргарита Димиттрова Попова,
Институт по органична химия с Център по фитохимия - БАН

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен **„доктор“** в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика; професионално направление 4.2. Химически науки; научна специалност „ Химична кинетика и катализ“.

Автор: Божидар Красимиров Граховски
Тема: Катализатори на основата на оксиди на преходни метали за пълно окисление на летливи органични съединения (ЛОС) и СО
Научен ръководител: проф. д-р Силвия ЖивоваТодорова

1. Общо описание на представените материали

Представеният от Божидар Граховски комплект документи и материали на електронен носител отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ на БАН и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Института по катализ-БАН (ИК – БАН) за придобиване на научната и образователна степен „доктор“. Докторантът е представил автобиография, дисертационен труд, автореферат, списък с публикации в научни списания, включени в дисертацията (3 броя) и техни копия, и списък с участия на 14 научни национални и международни форуми с 30 устни и постерни доклада.

От представените три научни публикации две са в списания с ранг Q2 (40 т.), и една е в списание с ранг Q3 (15 т.). Общият брой точки по показател Г е 55 т., което надхвърля минималния праг от изискуеми 30 т.

Справка за взети изпити и получени кредити по време на докторантурата е представена и показва получени 282 точки (130 т. за изпълнение на образователната програма: задължителни курсове и изпити и 152 т. за изпълнение на научната програма: доклади пред научни форуми) при изискуеми 200 точки.

2. Кратки биографични данни за докторанта

Божидар Граховски е завършил висшето си образование в ХТМУ-София през 2019 год. с ОКС „магистър“ със специалност Полимерно инженерство (инженер-химик). От 01.01.2020 г. е зачислен като редовен докторант в лаборатория „Катализ за енергия и опазване на околната среда“ на ИК-БАН под ръководството на проф. д-р Силвия Тодорова. От 23.12.2023 г. е отчислен с право на защита и в момента заема длъжността химик в същата лаборатория на ИК-БАН.

3. Актуалност на тематиката и целесъобразност на поставените цели и задачи

Дисертационният труд на Божидар Граховски е в областта на екологичния катализ и има за цел да бъдат разработени високоактивни катализатори за очистване въздуха от замърсители като летливи органични съединения (ЛОС) и CO. Основният акцент е поставен върху разработване на катализатори на основата на модифицирани с оксидите на преходните метали Co и Mn (и Co-Mn смесени) йерархични зеолити и мезопорести силикати. ЕС извежда като един от основните приоритети контрола на замърсяването на въздуха и през 2013 г. предлага политически пакет „Чист въздух“, който набелязва мерки до 2030 г. за намаляване на вредните емисии, а през 2019 г. Зелената сделка също дефинира цели, насочени към намаляване на вредните емисии във въздуха. Тематиката на дисертационния труд е пряко свързана с постигане на целите за по-чист върдух и има силно изразен научно-приложен характер.

4. Познаване на проблема

Литературният обзор на дисертацията обхваща 194 литературни източника в реномирани списания, което показва, че докторантът е добре запознат със състоянието на изследванията по проблема.

В увода е обоснована причината дисертационният труд да се насочи към разработването на високоактивни катализатори за очистване въздуха от замърсители като летливи органични съединения (ЛОС) и CO. Обоснована е и конкретната насока да се изберат катализатори на основата на йерархични зеолити и мезопорести силикати, модифицирани с оксиди на преходни метали (Co_3O_4, MnO_x или комбинация от тях). Посочени са и подходите за решаване на поставените задачи.

Много подробно дисертантът разглежа основните представители на ЛОС и източниците на тези емисии. Представени са основните методи за тяхното елиминиране: сорбционни методи, термични методи, каталитични методи, биокаталитични методи, биофилтрация. Подробно са разгледани трите групи катализатори за каталитичното елиминиране на ЛОС: катализатори на основата на благородни метали, катализатори на основата на оксиди на преходни метали, катализатори на основата на смеси от благородни метали и оксиди на

преходни метали. Разгледани са и механизмите на каталитично действие в процесите на окисление на ЛОС и СО. Разгледани са катализатори с перовскитна и шпинелана структура, както и на основата на манганови оксиди и на смесени Co-Mn оксиди. Представени са основните типове порести материали използвани като носители: зеолити и мезопорести силикати, както и методите за тяхното целенасочено модифициране. Изводите от направения литературен обзор позволяват аргументирано да се формулира целта и основните задачи в дисертационния труд.

5. Методика на изследването

В рамките на дисертационния труд е извършена значителна по обем експериментална работа, включваща използване на различни методи за синтез на порести материали, методи за тяхното модифициране и задълбочено характеризиране с подходящи класически и съвременни физико-химични методи (прахова рентгенова дифракция, азотна физисорбция, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, температурно-програмирана редукция, UV-Vis спектроскопия, инфрачервена спектроскопия, ЯМР в твърда фаза, СЕМ/ТЕМ, рентгенова флуоресценция), както и провеждане на каталитични тестове в реакции на пълно окисление на ЛОС (пропан, бутан, хексан) и СО в проточен тип реактор. Посочените методи са подходящо избрани и са допринесли за високото ниво на получените резултати. Тяхното описание показва и доброто им владеене от дисертанта.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд е много добре структуриран и включва 106 стр., в които са представени: увод (3 стр.), литературен обзор (34 стр.), цели и задачи (1 стр.), експериментална част (7 стр.), експериментални резултати и дискусия (41 стр.), изводи и приноси на дисертационния труд (2 стр.) и литература (15 стр.). Цитирани са 194 литературни източника. Дисертацията е написана на добър научен език. Много добро впечатление прави задълбочената дискусия на резултатите, аргументираните научни заключения и високото качество на фигурите, което помага на читателя да проследи дискусията на резултатите.

7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Резултатите в дисертационния труд на Божидар Граховски имат фундаментален характер в областта на екологичния катализ, но имат и важно практическо значение.

Основните резултати в дисертацията и неговите научни приноси могат да бъдат обобщени в две основни групи в зависимост от разработените катализатори:

Катализатори за пълно окисление на ЛОС на основата на Co-модифицирани йерархични зеолити

1. Установено е, че при обработка с буферен разтвор на HF и NH_4F на зеолит ZSM-5 с различно съотношение на Si/Al (23, 40 и 100) се получава йерархичен материал, характеризиращ се с вторична мезопорьозност.
2. Успешно са разработени катализатори на основата на кобалт, нанесен върху изходен и йерархичен ZSM-5 зеолит с различно съотношение на Si/Al (23, 40 и 100) с използването на кобалтов ацетат като прекурсор на металната фаза.
3. Установено е формиране на повърхността на Co-ZSM-5 катализаторите на различни по вид кобалтовооксидни частици: Co_3O_4 частици с различна дисперсност; Co^{2+} в различни йонообменни места (α и γ); катиони, съдържащи Co^{2+} ($[Co\text{-}O\text{-}Co]^{2+}$) и/или CoO_x, стабилизирани в зеолита, както и силикатни фази. Предложен е механизъм на образуване на кобалтов силикат, при който Co атоми се включват в структурата на силиката в тетраедрични позиции.
4. Най-висока каталитична активност за пълно окисление на н-хексан е установена за 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=23), която се свързава с присъствието на Co_3O_4 частици, редуцируеми при най-ниска температура, в сравнение с редукцията на същата фаза при останалите катализатори.
5. Модифицираните с Co йерархични ZSM-5 зеолити показаха по-висока активност в реакциите на пълно окисление на пропан и н-хексан в сравнение с техните аналози на основата на необработен ZSM-5 зеолит. Наличието на вторична мезопорьозност благоприятства формирането на оксидни частици с фината дисперсност, което води до по-висока каталитична активност.

Катализатори за пълно окисление на ЛОС и CO на основата на Co-Mn-модифицирани мезопорести SBA-15 силикати

1. Успешно са получени монокомпонентни Co- и двукомпонентни Co- Mn-модифицирани SBA-15 катализатори, използвайки различни прекурсори на метал оксидната фаза, при което мезопорестата структура на носителя се запазва.
2. Установено е, че използваният прекурсор на металоксидната фаза (кобалтов ацетат и кобалтов нитрат) влияе на нейното формиране, като при използването на кобалтов

нитрат освен фино дисперсни Co_3O_4 и $CoSiO_3$, които се формират, и при двата прекурсора се формира и фино дисперсен CoO.

3. При двукомпонентните Co- Mn- модифицирани SBA-15 катализатори се формират смесено оксидни Co-Mn фази, които се редуцират при ниска температура и показват по-висока активност в реакции на пълно окисление на бутан и н-хексан.
4. При всички Co-модифицирани SBA-15 катализатори се наблюдава формиране на кобалтов силикат, което се свързва с присъствието на силанолни групи на повърхността на SBA-15, което благоприятства тяхното формиране.
5. Формирането на фазата от Co_3O_4 и наличието на CoO и/или присъствието на Co^{2+} в октаедрична координация има важно значение при реакцията на окисление на CO, като с най-висока активност се отличава 5% Co-ZSM-5 (Si/Al=100).

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Научните резултати от дисертационния труд на Божидар Граховски са публикувани в три научни публикации: една в *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, една в *Materials Today, Proceedings* и една в *Catalysts*. Докторантът е първи автор в една от статиите, което потвърждава неговото водещо участие в изработването и интерпретацията на публикуваните резултати. Забелязани са 13 цитата на представените научни публикации. Резултатите от научната му работа са представени на 14 научни форума с 30 устни и постерни доклада.

9. Лично участие на докторанта

Нямам съмнения относно личното участие на Божидар Граховски в изпълнението на поставените задачи и постигането на научните резултати в дисертационния труд. Безспорно принос към високото ниво на постигнатите резултати има неговият научен ръководител проф. СилвияТодорова.

10. Автореферат

Авторефератът на дисертацията е в обем от 41 страници и отразява точно и коректно основните резултати, постигнати в дисертацията в резюмиран вид. Отбелязани са изводите и научните приноси, както и публикациите, отразяващи резултатите получени при разработката на дисертационния труд.

11. Критични бележки и препоръки

Нямам критични бележки към дисертационния труд на Божидар Граховски. Дисертационният труд е изработен и написан много добре, което значително улеснява рецензента.

12. Лични впечатления

Познавам лично Божидар Граховски и имам много добри впечатления от него като усърден и опитен химик, както и от неговите умения да докладва убедително научните си резултати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд съдържа **научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален 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 съответните Правилници на БАН и ИК-БАН. Представените материали **напълно** съответстват на специфичните изисквания на ИК-БАН.

Дисертационният труд убедително показва, че **Божидар Красимиров Граховски** притежава теоретични знания и професионални умения по научната специалност „Химична кинетика и катализ“, като демонстрира качества и умения за самостоятелно провеждане на научни изследвания.

Въз основа на гореизложеното давам своята **положителна оценка** на дисертационния труд и **предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор**“ на Божидар Красимиров Граховски в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика; професионално направление 4.2. Химически науки; научна специалност „Химична кинетика и катализ“.

29.09.2025 г. Рецензент:

/проф. дн Маргарита Попова/