

## РЕЦЕНЗИЯ

### за присъждане на научната степен „Доктор на науките“

по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Органична химия“

**кандидат:** доц. д-р Стефан Маринов, лаборатория „Химия на твърдите горива“, Институт по органична химия с Център по фитохимия, Българска академия на науките

**рецензент:** проф. дхн Таня Стоянова Цончева, лаборатория „Органични реакции върху микропорести материали“, Институт по органична химия с Център по фитохимия, Българска академия на науките

#### 1. Лични данни за кандидата

Д-р Стефан Маринов е завършил ХТМУ- София през 1980 г. От 1981 г. постъпва като редовен докторант в ИОХЦФ, БАН. През 1986 г. защитава докторска дисертация и е избран за научен сътрудник в същия институт. През 2001 г. спечелва конкурс за „доцент“ в лаборатория „Химия на твърдите горива“, където работи и до момента.

#### 2. Преглед на дисертационния труд

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е написан на 173 машинописни страници и съдържа 41 фигури и схеми, 35 таблици и 212 литературни източници. След кратък увод и литературен обзор са формулирани целта и задачите на изследванията, направено е подробно описание на използваните материали, методи и инструментални техники, представени са основни резултати и дискусия върху тях, кратки изводи и основни приноси, литературни източници, списъци на публикации, конференции, цитирания и научни проекти, свързани с дисертационния труд.

В Уводната част на дисертацията кандидатът умело въвежда в проблемите, свързани с използването на въглицата, и по-конкретно, с неблагоприятния ефект на сярата върху качеството на получавания кокс и замърсяването на околната среда и произтичащата от това необходимост за определяне на вида и съдържанието на сяра-съдържащите съединения в органичната маса. Акцентира се и върху

трудностите, свързани с тези изследвания, които произтичат от слабата разтворимост и термична неустойчивост на тези материали.

В Литературния обзор след кратък преглед на основните състояния на сярата във въглищата, авторът прави задълбочена и критична оценка на традиционно прилаганите методи за определяне на състава на органичните серни съединения. Подробно са разгледани термичните аналитични методи, провеждани в различна газова среда или в присъствие на редуциращи разтворители, като специално внимание е отделено на температурно-програмираната редукция. Демонстрирани са предимствата и недостатъците на термичните изследвания в окислителна среда. Направен е преглед и на възможностите, които предоставят недеструктивните инструментални методи като XPS, XANES, EXAFS, SEM-EDX, които са използвани и в дисертационния труд.

На базата на направения детайлен анализ на състоянието на проблема, авторът ясно формулира целта на дисертационния труд и произтичащите от нея конкретни задачи. Вниманието на кандидата е насочено към изучаване и развиване на възможностите на редукционния пиролиз като средство за ефективно качествено и количествено определяне на съдържанието на органични серни съединения преди и след биодесулфуризация на въглищата и други природни продукти, като въглищни литотипи, брикети за изгаряне и хуминови киселини от лигнити и леонардит. Значително внимание е отделено също и на състава на летливите продукти от водни извлеци от излугване на въглища и отделящите се газове при пиролиз на лигниноцелулозна биомаса.

Обект на изследванията в дисертацията са нисък и висок ранг въглища от различни находища в България, Турция, Испания и Украйна, въглищни продукти (литотипи, хуминови киселини) и биомаса. Изследванията са проведени при използването на Температурно-програмирана редукция при атмосферно налягане (AP-TPR) с потенциометричен детектор, „on-line” мас-спектрометрично детектиране и „off-line” комбинирано газхроматографско- масспектрално определяне на продуктите след предварителното им адсорбционно концентриране. В по-новите изследвания авторът включва и метода на Температурно-програмирано окисление при атмосферно налягане (AP-TPO). В този случай анализите се опроверждат “on-line” при използване на мас-спектрометър като детектор. Използвани са и съвременни

недеструктивни методи за анализ между които рентгеноструктурна фотоелектронна спектроскопия, Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация, термичен и елементен анализ. Много добро впечатление прави подробното и точно описание на използваните методи и процедури за подготовка на материалите и тяхното изследване, което несъмнено доказва рутината на автора в областта, която е обект на дисертацията и прави последната особено ценна за бъдещите изследователи.

Разделът „Резултати и дискусия“ заема централно място в дисертационния труд. В този раздел са обособени 8 глави, посветени на приложение на редукиционния пиролиз за определяне на органични сярасъдържащи съединения и органичната маса във въглища (Глава 1), литотипи от лигнити от мини „Марица Изток“ (Глава 2), брикети (Глава 3), биодесулфуризирани въглища (Глава 4) и хуминови киселини от български лигнити и от турски леонардит (Глава 5), продукти от излугване на лигнити (Глава 7). В Глава 6 и 8 се разглеждат резултати от пиролитичното определяне на органичната маса съответно на лигнити и лигноцелулозна биомаса.

В Глава 1 от дисертацията са описани резултатите от изследванията върху десулфоризирани въглища от различни находища в България, нисък и висок ранг въглища от Донбаския басейн в Украйна и лигнитни въглища от Испания като се използва методът на редукиционния пиролиз при атмосферно налягане с потенциометрична детекция в съчетание с XANES, DTA/TGA и SEM техники. Показани са възможностите на различните методи за третиране на въглищата, като се подчертават предимствата на метода на алкалното стапяне за почти пълно отстраняване на органичната и неорганична сяра. Отбелязан е ефект от разрушаване на някои серни хетероциклени съединения и мостово-свързаната сяра-съдържащи групи при използване на редукиционния пиролиз. Нарастването на количеството на тиолните групи авторът свързва с разкъсване на сулфидните и дисулфидни връзки в резултат на пиролиз с водна пара, което е по-силно изразено в редукиционни условия. Кандидатът съпоставя провеждането на пиролиза с водна пара с този в редукиционна среда, като прави съществени изводи за възможностите за по-ефективна десулфуризация с пълно отстраняване на неорганичната сяра при използването на водна пара. Същевременно се отбелязва високата степен на разрушаване при редукия на мостовата сяра и хетероциклените съединения от тиофенов тип. Демонстрирано е, че при воднопаровия пиролиз сяра-съдържащи съединения, които не са от тиофенов тип, намаляват силно с повишение на

температурата, като при тези условия се отстраняват и съединенията на сулфоновата киселина. За сравнение е отбелязано, че класическият пиролиз в ток на Ag влияе в по-голяма степен на количеството на нетиофенова сяра и отстранява всички окислени серни съединения. В хода на изследванията, авторът подобрява метода на AP-TPR чрез "on-line" включване на мас-спектрометричен анализ, с което доказва пълното отстраняване на нетиофеновата сяра при воднопаровия пиролиз и със значителна прецизност определя съдържанието на алифатни и тиофенови съединения във въглища от различни басейни в България. Следваща крачка в усъвършенстването на AP-TPR техниката е включването на GC/MS анализ на отделените газове. Направени са изводи за преобладаващото присъствие във въглища от нисък ранг на ароматни съединения с два пръстена и висока степен на заместване. Усъвършенстваната техника позволява да се определи съдържанието на тиоли, моно- и дисулфиди, алкил и  $\omega$ -алкенил тиофени, алкил бензо-тиофени и алкил дибензо-тиофени във въглища. Усъвършенстваната AP-TPR-GC/MS техника, в съчетание с предварителна адсорбция и концентриране на отделените газове върху Tenax, е приложена за първи път за определяне на състава на литотипи от лигнитни въглища (Глава 2). Използването на тази техника позволява на автора да изследва в детайли присъствието на сяра-съдържащи групи в литотипите. Показан е значително подобрен серен баланс в резултат на отчитане на съдържанието на нискомолекулните серни съединения, което е невъзможно да се постигне при обичайните пиролизни техники. Подобни изследвания са направени и за брикети, използвани в бита (Глава 3). Бих искала да отбележа някои съществени изводи, свързани с ролята на суровината при производството на брикети върху съдържанието на органични съединения в тях. Така например, за брикетите, получени от биомаса е демонстрирано ниско съдържание на диалкил сулфиди и алифатни тиоли. За сравнение за брикети, получени от лигнитни въглища е установено отделянето на димните газове, съдържащи в значително количество алифатни сулфиди, смесени алифатни-ароматни сулфиди, арил сулфиди, алифатни тиоли, тиофенови структури, метилтиофен и метилтиол. Установено е формирането на по-сложни тиофенови структури в битуминозните и суб-битуминозните въглища. Много интересни са изследванията на автора върху биодесулфуризирани въглища (Глава 4). AP-TPR-MS изследванията, включително и в среда на хелий, доказват присъствието на сложни серни съединения като сулфони и сулфоксиди, което е резултат от окисление на алифатната сяра при биодесулфуризацията. Предложена е

нова, подобрена процедура, за определяне съдържанието на елементна сяра в микробиално десулфуризирани въглища от различни находища. Демонстрирани са възможностите на AP-TPR-MS/GC метода за определяне на редица органични сярасъдържащи съединения в твърди битумни остатъци. Чрез използването на този метод, авторът установява благоприятен ефект от комбинираното химично/микробиално десулфуризиране на лигнитни въглища. Съществено място в този раздел на дисертацията заемат изследванията върху промените, които настъпват в органичната маса и серните функционалности на твърди изкопаеми горива след различни химични и биохимични обработки. Посредством използването на DTA-TG техника д-р Маринов доказва по-добри показатели на запалване, незначително намаляване на калоричността, както и редица недостатъци, между които увеличено време на изгаряне и понижаване на температурата на samozапалване на въглищата в резултат на биодесулфуризация. Направен е извод за цялостно положителния ефект от био-третирането върху замърсяването на околната среда. Новост в изследванията на кандидата е приложението на AP-TPR-MS/GC техниката за изучаване на съдържанието на органичната сяра в хуминови киселини (Глава 5). Доказано е присъствие на диалкил сулфиди, сулфоксиди и сулфони. Демонстрирано е, че чрез допълнителното съчетаване на AP-TPR с TD-GC/MS детекция могат да се определят голям брой съединения в хуминовите киселини като ароматни структури и други въглеводороди, присъствие на N- и S- съдържащи съединения. Постигнатият детайлен анализ е в основата на изказаното предположение за произхода на въглищата от различни находища в България. Направена е както качествена, така и количествена оценка на компонентите в неекстрахируемата част на органичното вещество на хуминовите киселини, като фенол и негови производни, фурани и бензофурани и някои N- и S- съдържащи органични съединения като диметил дисулфид, диметил трисулфид, тиофени и бензотиофени. Несъмнено, съществен принос на работата е илюстрираното предимство на новия подход за определяне на органичния състав на летливите вещества на хуминови киселини от различен произход (твърди горива, почви, торфове, седименти и др.). Авторът демонстрира и възможностите на този метод за детайлно характеризиране на органичната маса във въглища. Идентифицирани са голям брой органични съединения като C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> алкил бензени, C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> линейни въглеводороди, нафталини, бифенили, ацетнафталени, флуорени и техни алкилирани хомолози, моно- и диароматни структури, заместени феноли и сескитерпеноиди (Глава 6). За първи път д-р Маринов прилага подхода на

редукционния пиролиз с AP-TPR техника и “off-line” TD-GC/MS детекция за определяне на органичните компоненти в пиролизните газове от лихатните фракции на български лигнити (Глава 7). Приложена е опростена схема за изолиране и фракционизиране на лихати от лигнити. Анализът показва съществено понижение на количеството на парафиновите въглеводороди и алкил бензените в сравнение с изходните лигнитни въглища, както и нарастване на съдържанието на полицикличните ароматни въглеводороди и N-съдържащите съединения. Направен е извод за отсъствие на токсичен риск на лихатите за околната среда, но са отправени препоръки за тяхното постоянно наблюдение, с което се доказва социалната ангажираност и значимост на изследванията на кандидата.

Изследванията на д-р Маринов върху състава на отпадната биомаса (Глава 8) са с потенциално приложение към решаването на въпроси, свързани с алтернативните горива и екологията. Чрез използването на сравнително неотдавна открития процес на воднопаров пиролиз, авторът установява благоприятния ефект на добавка от CO<sub>2</sub> към водната пара върху карбонизацията на биомасата. Установено е, че в инертна среда се повишава добивът на твърдия продукт. Много актуални са изследванията на кандидата върху приложението на редукционния пиролиз за изследване на състава на лигноцелулозната част на биомасата. За първи път авторът прави детайлен качествен и количествен анализ на летливите компоненти, отделящи се в тези условия. Направеното модифициране на AP-TPR-TD-GC/MS метода, чрез замяна на водорода с аргон и следващо адсорбционно концентриране на летливите продукти позволяват на д-р Маринов да получи нова информация за състава на некондируемите компоненти при пиролиза на целулоза, хемицелулоза и лигнин, които са от изключително важно значение за производството на биодизел и опазване здравето на хората.

Резултатите от изследванията са публикувани в 26 статии в специализирани списания и 14 рецензирани доклада в материалите на научни форуми. 14 от представените статии са в списания с квантил Q1, 4-Q2; 2-Q3 и 3-Q4. Частично резултатите са докладвани на 30 конференции у нас и в чужбина. Изследванията са финансирани от 2 договора с ФНИ-МОН, 4-с Научно-изследователския фонд на Белгия и са подкрепени от двустранни сътрудничества с Академиите на науките на Турция (2 броя) и Украйна (2 броя). Значимостта на получените резултати се доказва с високата цитируемост на включените в дисертацията публикации (по 20

от статиите са забелязани 328 цитата). Д-р Маринов в голяма част от публикациите е на първо или на второ място. Всичко това, както и прецизно подготвените разделителни протоколи със съавторите несъмнено доказват водещата роля и съществения личен принос на кандидата в проведените изследвания.

Авторефератът е написан много добре на български и на английски език, като ясно и точно отразява съдържанието на дисертационния труд.

## **Заклучение**

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е систематизирано изложение на опита д-р Маринов в областта на качествено и количествено характеризирани състояния на сярата във въглища и други обекти, както и на летливите органични съединения, отделящи се при термичното им третиране. Считаю, че развитието на редуциционния пиролиз чрез комбинирането му с нови, високо чувствителни техники за анализ като MS-GC с предварително адсорбционно концентриране на компонентите, както и широката демонстрация на възможностите на методите върху голям брой разнообразни обекти (въглища от различен ранг преди и след биодесулфуризация, хуминови киселини, брикети, лигниноцелулозна биомаса, продукти от излугване на въглища във води) могат да се считат за основни приноси от изследванията, описани в дисертационния труд. Несъмнено, резултатите от изследванията са както с методологичен характер, така и с подчертано практическо значение за решаване на редица екологични проблеми, свързани както с експлоатацията на традиционните горива, така и със синтеза на алтернативни горива на базата на лигнино-целулозна биомаса. Интересни акценти от изследванията с подчертано приложен характер са изводите, относно:

- ефекта на температурата на пиролиз при получаване на биогорива от лигниноцелулозна биомаса върху състава на отделящите се сярата-съдържащите съединения в некондензируеми летливи органични продукти;
- запазване на структурата и калоричността на въглищата след биообработка.

Считаю, че разработеният директен метод за количествено определяне на сярата-съдържащи органични съединения във въглища и в други твърди неразтворими и

нелетливи природни материали, както и методиката за директно определяне на елементната сяра във въглища и определяне на органичните компоненти в пиролитичните газове в съчетание с много подробното и точно описание на подготовката на пробите и провеждането на експериментите могат да бъдат ценно ръководство за изследователите работещи в тази област. Представеният дисертационен труд е огледало на огромната, трудоемка изследователска дейност и богатия опит, знания и умения на д-р Маринов да усъвършенства прилаганата техника чрез комбиниране със съвременни аналитични техники и приложение за решаване на важни проблеми, свързани с енергийните източници и здравето на хората. Доказателство за качеството и полезността на изследванията са значителният брой публикации в престижни издания, както и големият брой забелязани цитати върху тези публикации. Поради това, високо оценявам представения ми за рецензия дисертационен труд и горещо препоръчвам на уважаемото жури да присъди на доц. д-р Стефан Маринов научната степен „Доктор на науките“ по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Органична химия“.

София, 2.03.2020

Рецензент:

/проф. дхн Таня Цончева/