

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Борис Л. Шивачев,  
Институт по минералогия и кристалография "Акад. Иван Костов" – БАН,  
адрес: ул. "Акад. Георги Бончев", бл. 107, 1113 София  
член на научно жури утвърдено със заповед РД-09-167/30.07.2021г. на Директора на  
ИОХЦФ,

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“, докторска програма „Органична химия“

**Автор:** Христина Илиева Лазарова

**Тема:** Разработване на екологични катализатори за получаване на ценни химикали и горива чрез оползотворяване на биомаса

**Научен консултант:** проф. д-р Маргарита Попова, ИОХЦФХ

### Общо описание на представените материали

Представеният от Христина Лазарова комплект материали на хартиен носител и електронен формат са в съответствие с посочените в Правилника за развитие на академичния състав на ИОХЦФ, чл. 22 (7), съгласно Чл. 30(1) от ППЗРАСРБ. Също така представените от Христина Лазарова доказателствени материали отговарят (и надхвърлят) посочените Минимални изисквани точки по групи показатели за придобиване на образователната и научна степен 'доктор' съгласно чл. 1(1), чл. 24(1) и чл. 25 от ППЗРАСРБ. Конкретно, Христина Лазарова завършва магистратура Медицинска химия, Софийски университет, Факултет по химия и фармация през 2010 година. От 2009 до сега работи в лаборатория „Органични реакции върху микропорести материали“ на ИОХЦФ като химик и асистент. Христина Лазарова е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка с научен консултант проф. д-р Маргарита Попова, към Лаборатория ОРММ на ИОХЦФ на 17 януари 2020 г. (заповед РД-09-9/17.01.2020г.). Христина Лазарова е отчислена с право на защита със заповед РД-09-170/30.07.2021г. През периода на обучение Христина Лазарова е изпълнила изискванията на задължителното прилагане на кредитна система при подготовката на докторанти в ИОХЦФ-БАН като е преминала през курсове за общо, специализирано и индивидуално академично обучение по „Електронна микроскопия и електронна дифракция в морфологичния и фазов анализ на материалите“, „Катализ и катализатори“, успешно са положени изпити по езикова подготовка (Английски език) и по компютърни умения за презентиране към ЦО-БАН и изпит по базов специализиран предмет

(общо 130 точки). Изпълнението на научната програма на Христина Лазарова включва Доклади пред научен семинар на ИОХЦФ-БАН, на научни мероприятия в страната и на международни такива (248 точки). Представените от Христина Лазарова публикации по темата на дисертацията са общо шест (6), една (1) в *Bulgarian Chemical Communications* и пет (5) в списания с импакт фактор (общо 348 точки). Преценявам, че всички представени работи са по темата на дисертацията. Представените публикации надхвърлят както изискуемите минимуми на ИОХЦФ-БАН (минимум от две публикации и 80 точки) така и тези (50 точки) посочени в „Минимални изисквани точки по групи показатели за придобиване на образователната и научна степен 'доктор' съгласно чл. 1(1) ППЗРАС.

Проведените научни изследвания, описани в представената ми за рецензиране докторска дисертация са в една много бързо развиваща се в последните десетилетия научна област - разработване на екологични катализатори - с многопосочна приложимост в различни области (получаване на ценни химикали и горива чрез оползотворяване на биомаса) както е отразено и в заглавието на дисертацията. Това прави актуалността на дисертационния труд безспорна. За интереса към изследванията и тяхната актуалност може да се съди по броя на забелязаните цитати на публикациите включени в дисертацията, които са общо 57. Бих искал да отбележа също, че изследванията отразени в дисертацията на докторантката Христина Лазарова са естествено продължение на работата ѝ започнала през 2009 г. в Лаборатория ОРММ на ИОХЦФ – БАН, по идея и под ръководството на проф. д-р Маргарита Попова.

### **Характеристика и оценка на дисертационния труд**

Дисертационният труд разработен от Христина Илиева Лазарова обхваща 125 страници с включени 54 фигури, 22 таблици и 6 схеми (без да се броят номерираните страници със „Списък на научните публикации и доклади, изнесени на конференции, свързани с дисертационния труд“ – 126-135 стр.). Цитирани са 241 литературни източника. Дисертационният труд е оформен класически и съдържа следните глави: Въведение, 1. **Литературен обзор**, който завършва с Изводи и Цел и задачи на дисертацията, 2. **Експериментална част**, 3. **Резултати и дискусия**, **Разработване на катализатори за естерификация на глицерол** 4. **Разработване на катализатори за естерификация на левулинова киселина**, 5. **Изводи**, (и **Приноси**) и завършва с раздела за Използвана литература.

Много удачно литературният преглед е структуриран в пет части. Първата част е 1.1. „Оползотворяване на биомаса. Първо и второ поколение биомаса“. Интересно е, че тук се говори за първо и второ поколение биогорива, а не за първо и второ поколение биомаса. Ако се говори за биомаса би следвало да се отрази разликата в технологията на „обработка“

на биомасата, а не получаването на биогоривата. Втората и третата части от Литературния преглед (1.2-3) са свързани с методите на получаване (с насоченост биомаса), специфични катализатори и употреба на леулинова киселина и производните ѝ (леулинови естери). Четвъртата част е свързана със Зеолити и йерархични зеолити: основно описание на „структурата“ и химичният състав на зеолитите (Si/Al съотношение, броят и видът на активните центрове Брьонстедови/Люисови, видът на катиона, кислородна активност и т.н.). Бегло засегнат е и синтезът на зеолити и зеолито подобни материали (изходни реагенти, SDA, разтворители и „водно“ съдържание и др.) и постсинтезни техники. Петият раздел на литературния преглед е свързан със синтез, характеризиране, свойства и приложение на Мезопорести материали. В сравнение с предходните части тук обзорът е разгърнат като са описани и конкретни мезопорести материали: MCM, SBA и KIL. Изтъквам като много положителен подход завършването на раздела със изводи (заключение) и поставяне на Целта и задачите на дисертацията.

Собствените изследвания на дисертантката са проведени в две направления: синтез и модифициране на порести материали и провеждане на каталитични изпитания на получените нови материали. В дисертацията Христина Илиева Лазарова е избрала подход, чрез който първо да представи протоколите за синтеза и характеристиката на получените материали (2. Експериментална част) и след това да представи и дискутира резултатите (катализатори за естерификация на глицерол и катализатори за естерификаия на леулинова киселина). Обобщение на по-важните резултати.

Получаване на йерархичен морденит: успешно е приложен постсинтезен метод, включващ обработка с HF и NH<sub>4</sub>F и импрегниране. Модифицираният с Zr йерархичен морденит (15 wt %ZrO) показва най-висока каталитична активност при естерификация на глицерол с оцетна киселина и селективност до триацетилглицерол. Като цяло Zr йерархичен морденит е икономически ефективен и може да се пристъпи към проверка за полупромишлен опит за използване като катализатор.

Получени са модифицираните със сулфонови групи мезопорести SBA-15, SBA-16 и KIL-2 силикати чрез взаимодействие с меркапто силан до получаване на меркапто-модифициран силикат и неговото окисление с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до сулфонови групи. Каталитичната активност при тези материали вероятно се дължи на образуването на силнокисели Брьонстедови центрове. Мезопорестият SO<sub>3</sub>H/SBA-15 силикат показва по-висока каталитична активност в реакция на естерификация на леулинова киселина с етанол в сравнение с SO<sub>3</sub>H/KIL-2. SBA-15 катализаторът показва пълно превръщане на глицерол и около 80 % селективност до ди- и три- ацетилглицероли при температура 403 K в продължение на 3 часа. Интересно е заключението, че „киселите центрове, формирани

върху двата носителя притежават еднаква сила независимо от различната структура на мезопорестия силикат - SBA-15 и KIL-2“.

Получени са наноразмерни  $ZrO_2$  и  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  катализатори чрез хидротермален метод при 373 и 413 K и в присъствие или отсъствие на структуро-направляващ агент (темплейт) и последващо сулфатиране и калциниране.  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  катализатор показва най-висока каталитична активност достигаща 86 % добив на етиллевулинат от всички изследвани катализатори, след 8 часа реакционно време.

Получени са Zr-модифицирани мезопорести KIL-2 силикати чрез конвенционална техника на импрегниране и последваща обработка със сярна киселина. Сулфатираният 15 тегл. %  $ZrO_2$ , съдържащ KIL-2 катализатор е най-активният в реакцията на естерификация на леулинова киселина с етанол, като е регистрирана 51 % активност след 5 часа реакционно време. Установена е (15%) оптималното тегловно съотношение  $ZrO_2/KIL-2$ . За първи път е установена връзката между загубата на сулфатните групи по време на каталитичната реакция и дисперсността на  $ZrO_2$  частици, нанесени върху мезопорестия силикатен носител.

Получени са сулфатирани наноразмерни  $SnO_2$  частици чрез хидротермален синтез при две температури. Сулфатирането на тези материали води до получаване на нова кристална фаза съставена от S, Sn, O и H. Именно „новата“ кристална фаза показва най-висока каталитична активност сред всички изследвани катализатори, поради едновременното наличие на  $SO_4^{2-}$  аниони и водни молекули, водещи до образуване на по-голям брой активни центрове.

Основните приноси и достойнства на дисертацията са:

- проведени са системни и задълбочени изследвания в една съвременна бързо развиваща се област: получаване на микро- и мезо- порести материали за катализатори, което ги прави актуални и интересни;
- получени са оригинални научни и научно-приложни резултати: получени са изходни, йерархични и модифицирани Zr и/или сулфатирани (където е приложимо) морденит, SBA-15, SBA-16 KIL-2, Zr-KIL-2,  $ZrO_2$  и  $SnO_2$  (наноразмерни) катализатори;
- материалите са охарактеризирани с подходящи съвременни методи - термични методи – ДТА/ДСК/ТГ, рентгеноструктурен анализ, FTIR спектроскопия, NMR,  $N_2$  физисорбция и др., а получените резултати се коментират много професионално и компетентно;
- с изследването на каталитичните свойства на получените материали се достига до пълен цикъл включващ синтез, характеристика и свойства (приложение);

- очертана е перспективна възможност за потенциалното им каталитично приложение;
- Резултатите са отразени в шест публикации, на които са забелязани 57 цитата.

От посочените приноси изпъкват два:

- Установено е, че 15 wt %  $ZrO_2$ -съдържащ KIL-2 катализатор е най-активният в реакцията на естерификация на левулинова киселина с етанол. Именно при това процентно съдържание дисперсността на  $ZrO_2$  е оптимална за KIL-2 и не е предпоставка за разрушаване на структурата.
- Установена е нова кристална фаза съставена от S, Sn, O и H показваща най-висока каталитична активност сред всички изследвани катализатори, поради едновременното наличие на  $SO_4^{2-}$  аниони и водни молекули водещо до повече активни центрове (Брьонстедови и Люисови).

Авторефератът, на български и английски езици, отразява съдържанието на дисертацията. Обемът и разнообразието на актуалните научни изследвания, задълбоченото и компетентно обсъждане на резултатите и оригиналността на приносите ми дават основание да дам на дисертационния труд на докторанта Христина Илиева Лазарова висока положителна оценка.

### **Критични забележки и препоръки**

Като коментар към литературния обзор извършен от Христина Лазарова е употребата на фигури и „буквален“ превод на цели пасажии от публикувани работи. Считаю, че при изготвянето на литературен обзор „творческият“ подход от страна на дисертанта може да се комбинира успешно, а не да се разчита изцяло на налични структурирани обзори по темата.

В дисертацията, в опит да се избегнат повторения, се употребяват синоними. Считаю че, при научните работи употребата на синоними (химикали, молекули, съединения, продукти и др. или градивни химикали, платформени молекули, градивни единици и т.н.) води до двусмислие и е по-удачно да се използва многократно правилният термин (или само един термин).

В частта свързана с разработването на сулфатирани наноразмерни  $SnO_2$  катализатори (4.4) характеристиката започва с прахова рентгенова дифракция. Какво се има предвид под „Данните от XRD също потвърждават, че тяхната кристална морфология не е добре дефинирана ...“? В текста, на базата на SEM изображения (фигура 47) се прави заключение за 8 nm частици. При деление от 10 и 100  $\mu m$  как се разграничават  $\sim 0.008 \mu m$ ? Какво се разбира под „силно кристална фаза“?

Направените коментари и поставените въпроси са уточняващи и не омаловажават постигнатите и дискутираните от докторантката резултати.

В заключение дисертационният труд на Христина Илиева Лазарова съдържа научни, 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), на ППЗРАСРБ и правилниците за прилагане на ЗРАСРБ на БАН и ИОХЦФ-БАН. Дисертационният труд показва, че Христина Илиева Лазарова притежава задълбочени теоретични познания и професионални умения при синтеза на нови микро- и мезо- порести материали, тяхната физико-химична характеристика и изследването на каталитичните им свойства, като демонстрира качества и умения за провеждане на научни изследвания.

Поради гореизложеното, убедено давам своята положителна оценка и предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен 'доктор' на Христина Илиева Лазарова в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. „Химически науки“ и докторска програма „Органична химия“

24 септември 2021 г.

Рецензент:

Проф. д-р Борис Шивачев