

РЕЦЕНЗИЯ

От проф. д-р **Силвия Живова Годорова**, **Институт по катализ-Българска Академия на Науките**

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен '**доктор**' в област на висше образование „*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 ръководител: *проф. д-р Маргарита Димитрова Попова-Институт по Органична Химия с център по Фитохимия-БАН.*

1. Общо описание на представените материали

Автор на дисертационния труд е Христина Илиева Лазарова – докторантка на самостоятелна подготовка към лаборатория „ОРГАНИЧНИ РЕАКЦИИ ВЪРХУ МИКРОПОРЕСТИ МАТЕРИАЛИ“ към Институт по Органична Химия с център по Фитохимия-БАН с научен ръководител проф. д-р Маргарита Димитрова Попова

Представеният от Христина Лазарова комплект материали на хартиен носител е в съответствие с Правилника за развитие на академичния състав на ИОХЦФ-БАН, и отговаря на критериите на ИОХЦФ-БАН за придобиване на научната и образователна степен „доктор“. Докторантката е приложил 6 броя публикации, списък на забелязани цитати по научни трудове, включени в дисертационния труд, списък на участия в научни мероприятия и доказателствен материал към тях, списък на участие в изпълнение на научни проекти, награди.

Документите са подадени в срок и са добре оформени

2. Кратки биографични данни за докторанта

Христина Лазарова завършва висшето си образование през 2010 г. в СУ „Св. Климент Охридски“, специалност "Медицинска химия", с образователната степен „Магистър“. Още по време на обучението си тя започва работа в Институт по органична химия с Център по фитохимия (ИОХЦФ-БАН) в лаборатория “Органични реакции върху микропорести материали” (ОРММ) като химик. В периода 2017-07.2021 тя е асистент в същата лаборатория. От 01.07.2021- до сега отново е на длъжност „химик“, поради изтичане на максималният четири годишен период, през който може да заема длъжност „асистент“. С решение на научния съвет от 16.01.2020 е зачислена за докторант на самостоятелна подготовка с тема на дисертационния труд „Разработване на екологични катализатори за получаване на ценни химикали и горива чрез оползотворяване на биомаса“

Личните умения на докторанта включват работа със съвременни компютърни програми и добро писмено и говоримо владение на английски език.

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

Изследването е пряко свързано с актуалните обществени предизвикателства, а именно енергия и енергийна ефективност и опазване на околната среда. Световните природни ресурси се изчерпват бързо и това налага ориентация на икономиката към използване на възобновяеми енергийни източници. Биомасата е един от основните и перспективните екологични източници за получаване на химикали и горива. Предимството на биомасата е че тя директно може да се превръща в течни горива като биодизел и етанол, а също така и възможността да се използва за производството на биогаз. При получаването на биодизел като страничен продукт се получава глицерол, който посредством редица каталитични реакции може да се превърне в ценни химикали.

От възобновяемите суровини, лигноцелулозната биомаса е сред най-широко разпространените и достъпни в природата, не притежава хранителна стойност, получава се от селскостопански и горски отпадъци, което я превръща в най-обещаващата суровина за производство на химически продукти, които да заменят продуктите получавани от полезни изкопаеми. Посредством предварителна обработка на лигноцелуозна биомаса се получават различни платформени молекули, из между които и левулиновата киселина. Поради факта, че тя се получава лесно и може да се използва за получаване на биогорива, пластификатори и др., се приема като един от най-перспективните източници на биоенергия. Чрез естерификация на левулинова киселина се получават химикали с приложение като добавки към горивата, смазочни масла и други.

За преработката на глицерола и левулинова киселина се използват каталитични процеси. При разработването на катализатори основната цел е те да са високо активни и евтини, поради което много логично е поставена целта на дисертацията, именно получаване на високоефективни кисели катализатори на основата на йерархични зеолити, модифицирани мезопорести силикати и наноразмерни метални оксиди и тяхното приложение в процеси на естерификация свързани с оползотворяването на биомаса до ценни химикали и горива. За постигане на целта на дисертацията са формулирани няколко задачи:

1. Изследване на влиянието на текстурните характеристики и природата на киселите центрове при получаване на йерархичен морденит и Zr-съдържащ йерархичен морденит върху техните каталитични свойства в реакция на естерификация на глицерол, получен като страничен продукт при производството на биодизел.

2. Получаване на модифицирани със SO_3H групи наноразмерни мезопорести материали (SBA-15, SBA-16 и KIL-2) с цел разработване на ефективни катализатори в реакции на естерификация (на глицерол и левулинова киселина), свързани с оползотворяване на биомаса.

3. Получаване на наноразмерен ZrO_2 , ZrO_2 наночастици нанесени върху мезопорест KIL-2 и наноразмерни SnO_2 , както и техните сулфатирани аналози и изследване на тяхната активност, селективност и стабилност в реакция на естерификация на левулиновата киселина.

От споменатото по-горе става ясно, че целите и задачите на дисертацията са безспорно в съвременна, актуална и перспективна област.

4. Познаване на проблема

Дисертационният труд е основан на преглед на 241 литературни източника. Уводът дава кратка, но съдържателна картина за предимствата на биомасата като алтернативен енергиен източник и източник за получаване на ценни химикали. Показана е актуалността на проведените изследвания и ясно са обосновани насоките на изследването. В литературният обзор е направен подробен анализ на състоянието на изследванията по отношение на оползотворяване на първо и второ поколение биомаса, методите за получаване на леулинова киселина (LA) от биомаса, естерификацията на леулинова киселина с различни алкохоли и в присъствие на различни типова катализатори. Поради факта че зеолитите се използват като хетерогенни катализатори за естерификация на LA с алкохоли, дисертантката подробно е представила структурата и основните свойства на зеолитите, като и йерархичните зеолитни материали, като по-ново поколение материали, съчетаващи термична стабилност на класическите зеолити, което намалява дифузионните проблеми, и висок повърхност. Подробен е описана структурата, получаването, функционализиране, характеризирани на мезопорестите силикати и техните предимства като носители на катализатори. Оформянето на литературният обзор показва, че докторантът умее компетентно и критично да анализира, осмисля и обобщава съществуващата литература, което определено е допринесло за правилното формулиране на целите и задачите на дисертацията, за намирането на правилни подходи за тяхното успешно решаване и за високото ниво на проведените изследвания.

5. Методика на изследването

Въз основа на направения задълбочен анализ на литературата и предишния опит на групата, е формулирана целта на дисертацията и са дефинирани няколко конкретни задачи, които бяха посочени по-горе. За реализиране на поставените задачи първоначално са синтезирани изходен и йерархичен морденит, мезопорести силикатни материали от типа SBA-15, SBA-16 и KIL-2, наноразмерен мезопорест ZrO_2 , наноразмерен мезопорест SnO_2 . След синтеза зеолитите и мезопорестите материали са модифицирани. За модификатор на морденитите е използван цирконий. Мезопорести силикати SBA-15, SBA-16 и KIL-2 са функционализирани със SO_3H групи, а мезопорестия KIL-2 е модифициран с ZrO_2 наночастици. $Zr/KIL-2$, ZrO_2 и SnO_2 са функционализирани допълнително със SO_4 групи. Образците са охарактеризирани с набор от модерни физико-химични методи като рентгеноструктурен анализ, сканираща електронна микроскопия, трансмисионна електронна микроскопия, ултравиолетова спектроскопия, фотоелектронна спектроскопия, инфрачервена спектроскопия, температурно програмирана десорбция на амоняк, твърдофазна ЯМР спектроскопи, термогравиметричен анализ. По този начин е получена задълбочена информация за обемните и повърхностните свойства на материалите. Проведени са каталитични изпитания на получените материали в реакция на естерификация на глицерол и леулинова киселина. Подробен са докладвани параметрите на провеждане на каталитичните тестове. В експерименталната част подробно са описани както използваните методи и условията на синтез на изследваните катализатори, така и физико-химичните методи на охарактеризиране. Подбраните методи на синтез, охарактеризиране и каталитични изпитания позволяват постигането на поставените цели и

получаването на оригинални научни резултати. Всички получени данни са точно и коректно интерпретирани и описани в дисертационния труд.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Изготвеният от Христина Лазарова дисертационен труд отговаря на изискванията на ППЗРАСРБ и съдържа: Въведение, Цели и задачи, Литературен обзор, Експериментална част, Резултати и дискусия, Изводи, и Цитирана литература, Списък на научните публикации и доклади, изнесени на конференции, свързани с дисертационния труд. Дисертационната работа съдържа 135 страници, 54 фигури и 22 таблици. Библиографията обхваща 241 заглавия. Повечето са от последните години, но е използвана и по-стара литература, което е свидетелства за детайлното разглеждане на проблема и позволява един по-всеобхватен поглед.

Дисертационният труд е построен ясно с логично свързани глави. Представените фигури, таблици и схеми са оформени стриктно и прецизно и позволяват много бързо разчитане на информацията. Темата на дисертационния труд напълно отговаря на научната специалност. Научните резултати имат определена стойност и са постигнати чрез подходящи методи и подходи. Достоверността на получените резултати се гарантира и от сравнение на резултатите по изясняване на един и същ проблем, получени чрез различни методи на изследване. Много добро е впечатлението от прецизно проведения експеримент, от коректно описаните процедури за синтез и каталитични изпитания. Особено добро впечатление прави, че каталитичните системи са изпитани и за стабилност.

7. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Дисертационният труд има приноси от теоретичен и научно-практичен характер. Като основни приноси могат да се посочат следните:

1. Модифицирането на йерархичен морденит с 15 тегл. % ZrO_2 , води до получаването на високо активен и селективен катализатор за естерификация на глицерол с оцетна киселина. Образуването на пори с по-големи размери при йерархичният морденит води до улеснен достъп до Брьонстедови и Люисови кисели центрове, от една страна, а от друга съотношението между тези центрове е оптимално.
2. Модифициран със сулфонови групи мезопорест SBA-15, посредством разработена двустъпкова следсинтезна процедура, се характеризира с висока каталитична активност и стабилност в естерификация на глицерол и левулинова киселина.
3. Разработена е процедура за получаване на сулфатирани наноразмерени ZrO_2 и SnO_2 катализатори чрез хидротермален синтез в присъствие на темплейт, последван от сулфатиране, които се характеризират с висока специфична повърхност и висока каталитична активност при естерификация на левулинова киселина.
4. Особено положително смятам факта, че освен че са получени високоактивни сулфатирани наноразмерни SnO_2 материали чрез хидротермален синтез е установена и фазата отговорна за високата каталитична активност, а също така че е предложен механизъм на реакцията на естерификация на левулинова киселина с

етанол. Отговорна за високата каталитична активност е висококристална фаза на базата на хидратирани Sn (IV) сулфатни $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, Sn (IV) бисулфатни $[\text{Sn}(\text{HSO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ и/или калай (IV) пиросулфатни $[\text{Sn}(\text{S}_2\text{O}_7) \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ частици.

5. Получени са високо активни и стабилни катализатори за реакцията на естерификация на леулинова киселина, на основата на сулфатирани Zr-модифицирани мезопорести KIL-2. Катализаторите са получени посредством импрегниране и последваща обработка със сярна киселина. Определено е оптималното количество ZrO_2 при модифициране на мезопорест силикат за постигане на висока активност. За първи път е установено, че загубата на сулфатни групи по време на каталитичната реакция на естерификация на леулинова киселина зависи от дисперсността на ZrO_2 частици, нанесени върху мезопорестия силикатен носител.

Принос за правилния подход и интересните резултати безспорно има високата компетентност на научният ръководител, както и високото научно ниво изследователите от лаборатория “Органични реакции върху микропорести материали”.

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Материали, включващи изследвания представени в дисертацията, са публикувани в 6 статии, две принадлежат към категорията Q1, една към Q2 и три към Q4. В 1 от представените статии, докторантката е на първо място, в две на второ и в три на трето място, което явно показва, че нейният принос в разработването на научните изследвания е значителен. Забелязани са 57 цитата върху статиите включени в дисертацията. Всички те са в издания реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus). По темата на дисертацията са представени 10 постерни и устни доклада на национални и международни научни мероприятия

9. Лично участие на докторантката

Като оценявам факта, че докторантката е първи автор в една представена статия, втори - в две статии и трета - в три, а също така, че е първи автор в 9 от 10 доклада на научни мероприятия, мога да приема, че дисертацията е нейно дело под ръководството на научният ръководители.

10. Автореферат

Представеният автореферат отразява обективно структурата и съдържанието на дисертационния труд. Авторефератът е изготвен в съответствие с изискванията на ЗРАС, Правилника за неговото приложение и Правилника на БАН за приложение на ЗРАС.

11. Критични забележки и препоръки

Дисертационният труд е написан на добър език, а техническите грешки са достатъчно малко. Дисертацията се чете с лекота. Представените фигури и таблици са оформени стриктно и прецизно и позволяват много бързо разчитане на информацията. Принципно възражение към материала в дисертацията нямам. Имам следният въпрос към докторантката:

По какъв критерий сте избрали модифицирането на йерархичен морденит да е 15 тегл. % ZrO_2 .

12. Лични впечатления

Нямам лични впечатления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд *съдържа научни, научно-приложни и 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 Правилника за прилагане на ЗРАСРБ на БАН. Представените материали и дисертационни резултати напълно съответстват на специфичните изисквания на Правилник на ИОХЦФ-БАН за приложение на ЗРАСРБ.

Дисертационният труд показва, че докторантката Христина Илиева Лазарова притежава задълбочени теоретични знания и професионални умения по научна специалност "Органична химия" като демонстрира качества и умения за самостоятелно провеждане на научно изследване.

Поради гореизложеното, убедено давам своята *положителна оценка* за проведеното изследване, представено от рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат, постигнати резултати и приноси, и *предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен 'доктор'* на Христина Илиева Лазарова в област на висше образование: „Природни науки, математика и информатика“, професионално направление "Химически науки", докторска програма "Органична химия".

22. 09. 2021 г.

Рецензент:

... проф. д-р Силвия Годорова.