

До Председателя на научно жури, определено със заповед № РД-09-13/24.02.2017 г. на Директора на Институт по катализ - БАН

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Васко Данаилов Идакиев,
Институт по катализ, Българска академия на науките

по конкурс за заемане на академична длъжност „професор“ в професионално направление 4.2. „Химически науки“, научна специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ“, тематично направление „Синтез и приложение на микро- и мезопорести материали в катализа“, обявен в ДВ бр. 103 от 27.12.2016 г. с кандидат доц. д-р Юрий Ангелов Кълвачев.

1. Общи данни за кариерното и тематично развитие на кандидата.

Доц. д-р Юрий Ангелов Кълвачев, единствен кандидат в конкурса, е роден на 12 декември 1963 г. в гр. Гоце Делчев. През 1981 г. завършва средно образование в Националната Математическа Гимназия „Академик Любомир Чакалов“, паралелка по химия. Магистър по аналитична и органична химия придобива в Софийския Университет през 1988 г. В годините от 1989-1992 г. завършва редовна докторантура в катедра „Органична химия“ на Софийския Университет на тема: „Изследване на взаимодействието на алкохоли със зеолити тип пентасил и молекулни сита тип SAPO“. От 1992 до 2006 г. повишава своята квалификация като заема последователно длъжностите химик, научен сътрудник II степен и научен сътрудник I степен в институтите на БАН – Институт по обща и неорганична химия, Институт по катализ и Институт по минералогия и кристалография. От 2007 г. е доцент в Института по минералогия и кристалография – БАН.

През периода на своето академично израстване доц. д-р Кълвачев специализира като постдокторант в Японската Агенция по наука и технологии – Национален изследователски институт в Осака, 04.1996-06.1997 г., в Университет Гент, Белгия, Факултет по неорганична химия, Тексако грант, 02.1998-05.1999 г. и в Университет Лайпциг, Факултет по химия и минералогия, Фондация „Александър фон Хумболт“, 12.2000-03.2002 г. Доц. д-р Кълвачев непрекъснато повишава своята научна квалификация, като утвърждава своите научни области на интереси, овладява синтезни техники за получаване на микро- и мезопорести материали, тяхното модифициране в зависимост от процесите за които се използват, тяхното охарактеризиране и приложение. Компетентно борави с редица инструментални методи за анализ, прилага съвременни методи за синтез на нанозеолитни материали, зеолит-полимер хибридни материали, утвърждава се като отговорен и водещ специалист.

2. Общо описание на представените материали.

В конкурса за заемане на академичната длъжност „професор“, доц. д-р Кълвачев участва с обща научна продукция от 56 бр. научни публикации, цитати – 284 бр., доклади на национални и международни научни форуми – постери 38, доклади - 15, съавтор е на 4 патента, изследователски проекти, в които кандидатът е ръководител – 8 бр., изследователски проекти, в които кандидатът е участник – 13 бр., участник в научно-

експертни съвети и организационни комитети – 5 бр., членство в международни и национални професионални научни асоциации, федерации, дружества и др. – 3 бр., ръководител на редовни докторанти - 2 бр., преподавани курсове и упражнения по Органична химия, СУ-Химически факултет, 1990/1991 и 1991/1992 – 60 часа упражнения и Инфрочервена спектроскопия - специализиран курс към ЦО-БАН – 2010, 2011, 2012, 2014, 2015 – 30 часа лекции.

Представената научна продукция покрива изискванията на Института по катализ за заемане на АД „професор“. За изготвяне на рецензията подлежат на анализ 20 бр. публикации, от които публикации с импакт фактор – 15 бр., (сумарен импакт фактор – 31.58). Публикациите в чужди научни списания са 11 бр., публикациите в научни списания в България – 6 бр., публикациите в рецензирани сборници на научни форуми – 2 бр., глава от книга – 1 бр. Кандидатът съобщава за общ брой на цитиранията 60 бр.

Специално внимание следва да се обърне на участието на доц. д-р Кълвачев в научно-експертни съвети - 4 и организационни комитети - 2, което е пряко доказателство за високия му научен потенциал.

3. Основни направления в изследователската работа на кандидата. Демонстрирани умения и заложби за ръководене на научни изследвания.

Представените трудове могат да бъдат отнесени към различни области на химическата наука. Освен в традиционните зеолитни приложения (катализ, разделяне и адсорбция), наноразмерните представители откриват много нови възможности под различни форми като колоидни суспензии, оптични тънки филми, мембрани, химични сензори и др. Микро- и мезопорестите материали са уникални с комбинацията си от наличие на киселинно-базични центрове и пори, което ги прави изключително подходящи за използване им като катализатори или носители за катализатори, адсорбенти и йонообменици В областта на катализа е предложен метод за синтез на мезопорест циркониев диоксид и използването му за хетерогенен катализатор, особено в реакциите на изомеризация на алкани. Синтезирани са нови фотокаталитично активни порести композитни материали. Мезопорести материали са използвани като носители на лекарствени средства с цел контролирано изпускане на лекарствения продукт в организма. Депозирането на пепел около ТЕЦ-ове при изгарянето на въглища създава огромен екологичен проблем в световен мащаб. Тяхното оползотворяване чрез превръщането им в продукт с висока добавена стойност е начин за разрешаване на този екологичен проблем. Установено е, че адсорбционния капацитет на така получения зеолит е сравним с този на зеолит NaX, получен от чисти химикали, което го прави много подходящ за адсорбция на CO₂ и създаване на ТЕЦ-ове с „нулеви емисии“ – без депозиране на пепел и без изпускане на CO₂.

Доц. д-р Кълвачев демонстрира капацитет и научни умения за ръководене и участие в научните изследвания. Доказателство за това е ръководството на двама докторанти, координирането и участието му в много научно-изследователски проекти сред които проекти с финансиране от Фонд „Научни изследвания“, международни проекти по двустранното сътрудничество (ЕБР), европейски проект по 6-та Рамкова програма, проекти по Оперативната програма „Развитие на човешките ресурси“.

4. Оценка на педагогическата подготовка и дейност на кандидата. Ролята му за

обучението на млади научни кадри.

Доц. д-р Кълвачев притежава много добра педагогическа подготовка, придобита в процеса на неговото академично израстване. От 1990 г. той започва своята учебно-преподавателска дейност, като води лекционни курсове и упражнения по органична химия в Софийския Университет, в последните години води специализиран курс към Центъра за обучение на БАН по инфрачервена спектроскопия. Той е ръководител (ментор) на студенти по Студентски практики – Проект по Оперативна Програма Развитие на Човешките Ресурси, BG051PO001-3.3.07-0002, 2013-2014 – 20 студенти от СУ „Св. Климент Охридски”, НБУ, МГУ „Св. Иван Рилски”, ПУ „Паисий Хилендарски”, води лекционен курс „Синтез и приложение на зеолитите” в рамките на Проект по Оперативна Програма Развитие на Човешките Ресурси, BG051PO001-3.3.06-0027, на тема: „Подкрепа за развитието и реализацията на докторанти, постдокторанти и млади учени в областта на материалознанието, минералогията и кристалографията”.

Доц. д-р Кълвачев ръководи успешно двама докторанти с тематика напълно покриваща научното направление „Синтез и приложение на микро- и мезопорести материали“. Темите по които работят докторантите са „Оптимизация на синтеза на зеолити тип пентасил” и „Синтез на зеолит Бета и зеолит NaX в присъствие на зародиши”. Приносът на кандидата в обучението на млади научни кадри е безспорен.

5. Значимост на получените резултати, доказана с цитирания и публикации в престижни списания.

Цялостната научна биография на доц. д-р Кълвачев е с висока наукометрия. Критериите определящи качеството и значимостта на получените резултати са избраните списания за публикуване и тези за тяхното цитиране. Кандидатът представя 15 броя публикации в списания с импакт фактор. Сумарният импакт фактор е определен на 31.58. Искане ми се да посоча като използвани следните реномирани научни издания: *Microporous and Mesoporous Materials*, *Crystal Growth & Design*, *Journal of Materials Science*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* и др. Признание за значението на получените резултати са цитиранията в световната литература. Посочените цитати от доц. д-р Кълвачев са 284 бр., което представлява сериозен показател за цялостната научна дейност на кандидата. За периода след хабилизация са цитирани 8 научни статии 60 пъти. По данни на „Scopus” индексът на кандидата по Хирш (h-индекс) е 6.

Доц. д-р Кълвачев е представил богат списък с участия в научни форуми – конгреси, конференции, симпозиуми - общо 53 бр., с подчертано авторско участие – 24 бр. като първи автор.

6. Научни приноси.

Научните интереси и активност на доц. д-р Кълвачев са отразени в справката за приносния характер на трудовете му. Те са фокусирани върху разработване и изучаване свойствата на нови наноразмерни зеолити, синтез и приложение на мезопорести материали, на зеолит-полимер хибридни материали, на зеолити от пепел, на титаносиликати и титанови нанокompозити, синтез, модифициране и приложение на морденит.

Основните научни приноси на кандидата са резюмирани в следните направления:

6. 1. Синтез на наноразмерни зеолити – публикации № 5, 6, 8, 13, 14.

Наноразмерните зеолити играят важна роля в катализа, разделянето и адсорбцията. Намалването на размера на кристалните частици на зеолитите е цел, чието постигане води до по-висока активна повърхност, до повече активни центрове, разположени на повърхността и достъпни за реагиращите молекули и от там до по-висока каталитична активност. Чрез вариране на синтезните условия като състав на изходния гел, количество зародиши, вид и природа на зародиша, температура, вид на минерализиращия реагент се получават зеолитни кристали с размери на частиците в наноразмерната област с тясно разпределение по размер. Синтезирани са наноразмерни зеолити тип Бета, ZSM-5 и LTA при много меки условия от 30-60 °С. Размерът на зеолитните частици е функция от температурата на синтез. С намаляване на водното съдържание се цели ограничаване пространството за разрастване на отделните кристали, както и понижаване разтворимостта на едни зародиши за сметка на други. Добавянето на кристали от желана фаза, т. нар. зародиши, в изходния гел, е друг използван подход в разглежданите работи. Чрез добавяне на зародиши е постигнато значително съкращаване на индукционния период, както и на последвалото кристализационно време, което намалява от дни до няколко часа [8,13,14]. Предложен е метод съчетаващ флуорната среда с присъствие на зародиши до 10 тегл. %, което не само прави процеса на получаване на зеолит Бета по-бърз, но основното предимство е, че получения продукт е с много по-добри свойства. Зеолит Beta е тестван в реакция на изомеризация на *m*-ксилен и е доказана неговата по-висока каталитична активност, в сравнение с конвенционално получен образец.

6. 2. Синтез и приложение на мезопорести материали - публикации № 4, 10, 16, 18.

Синтезиран е мезопорест циркониев диоксид, който е допълнително сулфатиран с оглед на увеличаване на киселинните му свойства и използването му за хетерогенен катализатор в реакциите на изомеризация на алкани. Материали със сходен състав са използвани за катализатори за естерифициране на левулинова киселина с етанол и *n*-бутанол [16,18]. Реакциите на естерифициране се благоприятстват от силно кисели катализатори. Циркониевият диоксид нанесен на силициев мезопорест носител KIL-2 е тестван в реакцията на естерифициране на левулинова киселина. Киселинността на образеца е повишена чрез сулфатиране на циркониевия диоксид. Ролята на мезопорестия носител е в предпазване на сулфатирания циркониев диоксид от десулфатиране по време на реакцията на естерификация [16]. Сулфатиран мезопорест циркониев диоксид, приготвен в присъствие на органични структуроопределящи реагенти (OCOP) (хексадецилтриметил амониев бромид) показва висока каталитична активност при естерификация на левулинова киселина [18]. Тук мезопорестата структура на катализатора отново предпазва образеца от десулфориране и след 8-ия час на реакцията активността достига близо 90 %.

Използвани са мезопорести материали за носители на лекарствени средства с цел контролирано изпускане на лекарствения продукт в организма [10]. Сравнено е времето за изпускане на мезопорести чисто силициеви материали SBA-15 и MCM-41 и микропорест материал – зеолит Y на нанесен ресвератрол. Времето за усвояване от организма зависи от размера на порите на използвания носител и чрез вариране на размера на порите може да се контролира времето на действие на лекарствения препарат.

6. 3. Синтез и приложение на зеолит-полимер хибридни материали - публикации № 7, 9, 12, 19.

Осъществен е синтез на наноразмерни зеолити и нанотръбички за получаване на хибридни материали с полимери с оглед използване на получените материали за мембрани за разделяне на газове [9] или на материали с подобрени електрични, механични и термични свойства [7,12,19]. Успешно е синтезиран наноразмерен зеолит тип LTL със среден размер на частиците 200 нм и е използван за създаване на композитен тънък филм с полиимид. С цел по-добро взаимодействие между органичната и неорганична част на композитния материал зеолита е силалиран предварително с 3-амино пропил триетокси силан. Получените материали дори и с 30 % зеолит са гъвкави, механично здрави, високо термоустойчиви (с температура на началото на термично разлагане над 450 °C) и с ниска диелектрична константа. По отношение на пропускливостта на газове тестовете показват, че материалите с по-високо съдържание на зеолит L имат по-висока пропускливост по отношение на газове с малки молекули (кислород, азот, въглероден диоксид).

6. 4. Синтез на зеолити от пепел, получена от изгаряне на въглища - публикации № 1 и 15.

Изследван е състава на пепел от изгаряне на въглища в ТЕЦ „Марица Изток 2“. Установено е, че пепелта съдържа 52.7 % SiO_2 и 23.4 % Al_2O_3 , което прави този материал подходящ за синтез на зеолити. Успешно е синтезиран зеолит X от летлива пепел чрез използване на двустадийн процес – първоначално стапяне на пепелта с натриева основа в подходящо съотношение при 550 °C за 1 час и последващ хидротермален синтез в автоклав при 90 °C за 2-4 часа. Депозирането на тонове пепел около ТЕЦ-овете при изгаряне на въглища създава огромен екологичен проблем в световен мащаб. Тяхното оползотворяване чрез превръщането им в продукт с висока добавена стойност е начин за разрешаване на този сериозен екологичен проблем.

Разрешаването на друг екологичен проблем е свързано с изследване адсорбционния капацитет на получения зеолит по отношение на въглероден диоксид. ТЕЦ-овете, които горят въглища са най-големите замърсители с въглероден диоксид – основния газ, причиняващ парниковия ефект. Установено е, че адсорбционния капацитет на така получения зеолит е сравним с този на зеолит NaX, получен от чисти химикали, което го прави много подходящ за адсорбция на CO_2 и създаване на ТЕЦ с „нулеви емисии“ – без депозиране на пепел и без изпускане на CO_2 .

6. 5. Синтез на титаносиликати и титанови нанокомпозити - публикации № 2, 3.

Синтезирани са микропорести титаносиликати, като е използван изходен гел със следния състав $\text{Na}_2\text{O}-(\text{K}_2\text{O})-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и без органичен темплейт. Получени са няколко чисти микропорести титаносиликатни фази – ETS-4, ETS-10, STS, GTS-1 и ситинакит, а също и слоисти фази, които също представляват потенциален интерес за каталитични реакции – AM-1 и AM-4 [2]. Доказано е, че хидратирани калиеви и натриеви йони играят роля на органични структуроопределящи реагенти поради липса на органичен темплейт.

Синтезирани са порести композитни материали TiO_2/ZnS с различно съотношение на двата компонента. Полученият материал е фотокаталитично активен и това е доказано

при разлагане на багрилото оранжево II. При същите реакционни условия е изследвана активността на търговския достъпен катализатор Degussa P25, на чист анатас TiO_2 . Един от композитните материали, синтезиран при хидролиза на 0,63 M TiOSO_4 и 0.08 M ZnSO_4 е с най-висока активност при разлагане на оранжево II.

6. 6. Синтез, модифициране и приложение на морденит - публикации № 11, 17 и 20

Приносите са свързани с прилагане на комбинация от синтезни и постсинтезни техники за улесняване на достъпа на реагенти в хетерогенни каталитични реакции до активните центрове на морденит. Приложени са синтезни техники за намаляване на размера на зеолитните кристали. Чрез добавяне на зародишите се постига и получаване на чиста фаза морденит в условията без използване на органичен темплейт. Изпитването на каталитичната активност в реакция на трансформация на *m*-ксилен върху образеца с 2 μm и такъв, синтезиран по конвенционален хидротермален метод показва, че тя е много по-висока в случая на прилагане на предложените синтезни техники за намаляване на размера на частиците. В този случай и деактивирането е много по-слабо изразено [17]. Към морденита е предложен и постсинтетичен подход за увеличаване на достъпа до активните центрове на образеца – третиране с буферен разтвор от флуороводородна киселина и амониев флуорид. Третирането се провежда с цел създаване на допълнителни микро- и мезопори в структурата на морденитния кристал. Този буферен разтвор не е селективен нито към силиция, нито към алуминия и извлича и двата елемента от решетката на образеца непреференциално. Това дава възможност да се получат образци със същото съотношение Si/Al като в изходния образец. Това е твърде важен параметър за каталитичните реакции, тъй като това съотношение определя киселинността на зеолитите. Изследването на каталитичната активност в реакцията на трансформация на *m*-ксилен на изходния и третиран образец показва много по-висока каталитична активност на третираните образци, което се дължи на улеснената дифузия на реагентите и продуктите. И тук деактивирането на третираните образци е по-слабо изразено [20].

7. Критични бележки и препоръки.

Нямам забележки към професионалната квалификация и научно ниво на доц. д-р Кълвачев след като цялата му научна продукция е подлагана на прецизно рецензиране в авторитетни списания. Препоръчвам на кандидата още по-активно участие в привличане и работа със студенти и докторанти и утвърждаване на тематичното направление в Института по катализ, което намирам за особено важно в настоящия момент.

8. Лични впечатления.

Познавам лично доц. д-р Кълвачев и неговата научно-изследователска дейност. Доц. д-р Кълвачев е изграден специалист в областта на микро- и мезопорестите материали, тяхното получаване, модифициране, охарактеризиране и приложение. Той е високо ерудиран, информиран и притежаващ умение да работи в колектив със собствени идеи и открояващ се принос. Научните постижения на доц. д-р Кълвачев са безспорни и са получили висока оценка и международно признание. Впечатленията, които имам за кандидата са, че той е сериозен учен, трудолюбив и прецизен човек. Убеден съм във възможностите му за по-нататъшно развитие и утвърждаването му като успешен професор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализът на представените за конкурса материали ми позволява да направя аргументирано заключение, че доц. д-р Юрий Ангелов Кълвачев кандидатства за академичната длъжност „професор” с оригинална по тематика, значима по количество и международно призната научна продукция. Конкурсните документи и материали отговарят на всички изисквания на ЗРАСРБ и Правилника за развитие на академичния състав на Института по катализ - БАН. Кандидатът в конкурса е представил напълно достатъчен брой научни трудове, неизползвани при защитата на ОНС „доктор” и присъждане на научното звание „доцент”. Обнародваните резултати представляват оригинални научни приноси, публикувани в най-авторитетни списания в областта на конкурса и се радват на международен интерес и отзвук. Доц. д-р Юрий Ангелов Кълвачев е утвърден специалист с приноси в едно изключително важно за Института по катализ направление. На основа на цялостната му научно-изследователска дейност и изпълнените показатели, давам своята ПОЛОЖИТЕЛНА оценка за избор на доц. д-р Юрий Ангелов Кълвачев на академичната длъжност „професор” в лаборатория „Нови хетерогенни катализатори за чиста енергия и опазване на околната среда” по тематично направление „Синтез и приложение на микро- и мезопорести материали в катализа“ в Института по катализ.

Позволявам си да предложа на почитаемото Научно жури също да гласува положително, а Научният съвет на Института по катализ - БАН да избере доц. д-р Юрий Ангелов Кълвачев за „професор” по научната специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ”.

02. 05. 2017 г.
гр. София

РЕЦЕНЗЕНТ:
(проф. д-р В. Идакиев)