

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р **Силвия Тодорова**, **Институт по катализ-БАН**,
член на научно жури, избрано от Научния съвет на ИК – БАН, протокол № 5 от
29.04.2021 г. и заповед РД-09-36/29. 04. 2021 г.

относно дисертационния труд на проф. д-р **Юрий Ангелов Кълвачев**
професор в Института по катализ на Българска академия на науките,
на тема **„Синтез и свойства на зеолитни катализатори”**,
представен за присъждане на научната степен
„Доктор на химическите науки”

I. Преглед на представени документи

Проф. д-р Кълвачев е представил следните изискващи се от закона документи за научната степен „доктор на науките“:

- дисертационен труд;
- автореферат;
- диплома за завършено висше образование;
- диплома за придобиване на научно-образователната степен доктор;
- диплома за придобиване на научното звание професор;
- научна автобиография;
- протокол от заседание на Колоквиума на Института по катализ;
- копия от научните трудове, включени в дисертацията.

II. Общо представяне на кандидата.

Проф. д-р Кълвачев е завършил Националната математическа гимназия, паралелка с преподаване по химия през 1981 г. Висшето си образование получава през 1988 в СУ „Св. Климент Охридски“, Химически факултет с магистърска степен по аналитична и органична химия, след което става редовен докторант в катедра „Органична химия“ на същия факултет. През 1992 г. защитава дисертационен труд на тема „Изследване на взаимодействието на алкохоли със зеолити тип пентасил и молекулни сита тип SAPO“. От 1992 г. постъпва на работа в Институт по катализ (ИК-БАН). Последователно заема длъжността н.с. II-I ст. 1993-1997 г. В периода 1997 до 2007 е н.с. I ст. в ИМК-БАН. Избран е за „доцент“ в същия институт през 2007. През 2017 спечелва конкурс за „професор“ в Институт по катализ, която длъжност заема и понастоящем. Проф. Кълвачев е специализирал в редица престижни университети. Бил е постдокторант към Японската Агенция по наука и технологии - Национален изследователски институт в Осака; постдокторант с Тексако грант към Университета Гент, Белгия, Факултет по неорганична химия; постдокторант на фондация „Ал. фон Хумболт“, Университет Лайпциг.

Експертната дейност на проф. Кълвачев се изразява в следното: член на постоянен подкомитет „Научни изследвания и технологично развитие“ към Комитет за наблюдение на Оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж“ 2014-2020 г.; зам. председател на временна научно-експертна комисия по двустранно сътрудничество на ФНИ, 2016-2017; оценител по Оперативна Програма „Развитие на конкурентоспособността на българската икономика 2007-2013“. Участник е в организационните комитети на Humboldt Kolleg.

Проф. Кълвачев е ръководител на 9 проекта. От тях 1 проект, финансирани по линията на НАТО, 1 по 6 РАМКОВА ПРОГРАМА (проф. Кълвачев е ръководител на модул), 2 проекта в рамките на двустранното сътрудничество с Румънската академия, 5 проекта с Фонд научни изследвания. Привлечените средства по тези проекти са над 1 200 000 лв. Координатор е на модул „мобилност“ по проект по ОП “Развитие на човешките ресурси” на тема “Подкрепа за развитието и реализацията на докторанти, постдокторанти и млади учени в областта на материалознанието, минералогията и кристалографията”, финансиран от Европейския социален фонд към ЕС.

Учебно - образователната дейност на кандидата се изразява в организирането и провеждането на специализиран курс „Инфрачервена спектроскопия“ (30 часа лекции) към центъра за обучение на БАН. Курсът е провеждан ежегодно в периода 2010-2015 г. За периода 2013-2015, проф. Кълвачев е ръководител на двама защитили докторанти. Ръководител е (ментор) на над 20 студенти по проект по Оперативна Програма Развитие на Човешките Ресурси-„Студентски практики“ –BG051PO001-3.3.07-0002, 2013-2014. Студентите са от различни висши учебни заведения: СУ „Св. Климент Охридски”, НБУ, МГУ „Св. Иван Рилски”, ПУ „Паисий Хилендарски”. Проф. Кълвачев има принос и в академичното израстване на много учени от различни научни организации. Бил е член на журита за защита на дисертационен труд и на журита за заемане на академичната длъжност „Професор” и „Доцент“.

III. Общо описание на наукометричните показатели

Научните публикации, включени в дисертационния труд, са общо 27, като включват една глава от книга, три патента и 22 публикации в научни списания. Всички от представените публикации са във водещи списания в областта на микро- и мезопорестите материали и материалознанието като *Microporous and Mesoporous Materials*, *J. Mater. Sci*; *High performance polymers*; *Cryst. Growth Des*, *Applied Catalysis B – Environmental*; *Journal of Catalysis*; *Catalysis Communications*; *Materials Letters*. Разпределението на публикациите по квартали е следното: в Q1-9 публикации, Q2-5 публикации, Q3-2 публикации, Q4-2 публикации и четири публикации които са от по-нисък ранг. Проф. Кълвачев е и автор на глава от книга *Synthetic Micro-and Nanocrystalline Zeolites for Environmental Protection Systems in “Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection”*, NATO Science for Peace and Security Series A. Трите патента са издадени в Япония, САЩ и България. Така общият брой точки по показател Г е 469 и е значително над изискуемия минимум, който е 100.

Общия брой цитати върху публикациите, включени в дисертационния труд е 273. Всички цитирания са от чужди автори в престижни международни списания и поредици. Общият брой точки по показател Д е 546, което надхвърля препоръчителните критерии.

Резултатите от дисертационния труд са представени на 58 научни форуми, като 31 са постерни доклада и 27 – устни.

Бих искала да изтъкна също така, че Индексът на Хирш (H) на кандидата въз основа на всички публикации, включени в базата данни на ISI е висок – H = 11.

IV. Лично участие на автора

Впечатлена съм от обема на извършените изследвания, което е индикация за трудолюбивост и отдаденост на научните търсения. Оценката ми за личното участие на автора в проведеното дисертационно изследване се базира върху съдържанието на дисертацията и личните ми впечатления. Начинът по който е написано въведението и литературния обзор на дисертационния труд показва, че той е запознат много добре с

наличната литература, което му е помогнало да планира ясно и точно научните търсения и да избере методики и подходи, позволяващи реализиране на целите на дисертационния труд. Прочита на дисертацията ме убеждава в задълбоченото познаване на разработваните проблеми. Дисертационният труд включва и труда на двама докторанти, което в никакъв случай не омаловажава стойността на проведените изследвания, а само показва способността на кандидата да бъде успешен научен ръководител и ментор.

V. Автореферат

Авторефератът е написан съгласно изискванията и отразява точно основните научни приноси на дисертационния труд

VI. Актуалност на тематиката

Зеолитите са алумосиликатни съединения с широко приложение в редица промишлени процеси, като адсорбенти, катализатори или носители на катализатори. Използват се в нефтопреработвателната и нефтохимическа индустрия, за производството на детергенти, сушители за разделяне и пречистване на газови смеси, в екологията. Широката употреба на зеолитите се дължи на двете им основни свойства, които ги отличават от всички останали минерали - селективното сорбиране на молекули с различна големина и лесното осъществяване на йонен обмен. Един основен недостатък на зеолити е, че тяхната подредена микропореста система от канали понякога води до дифузионни ограничения на реагентите, което съответно намалява тяхната ефективност.

Дисертационният труд на проф. Кълвачев е насочен към една изключително интересна и актуална тематика, а именно изследване на каталитичните свойства на зеолити и материалите със зеолитна структура и проследяване на влиянието на структурата, размера на частиците, химичния състав, условията и начините на модификация върху каталитичните свойства. При модифицирането на зеолитни материали в повечето случаи се използват екологосъобразни синтезни процедури. Част от дисертацията е насочена и към разработването на екологичен и икономически ефективен метод на преобразуване на остатъци от твърда пепел от изгаряне на въглища в синтетични зеолити.

VII. Научни приноси.

Научната дейност на проф. Кълвачев е насочена към разработването на синтезни техники за получаване на микро- и мезопорести материали, модифициране им в зависимост от целта на тяхното приложение, прилагане на различни физикохимични методи за тяхното охарактеризиране. Основните научни приноси на проф. Кълвачев обхващат следните направления: Синтез на наноразмерни зеолити и йерархични структури; Синтез на титаносиликати и каталитични свойства на злато нанесено на мезопорести титаносиликати; Синтез и каталитични свойства на материали модифицирани с цирконий; Синтез и свойства на хибридни зеолит-полимерни материали; Синтез на зеолити от пепел, получена от изгаряне на въглища.

Както беше посочено по-горе, един основен недостатък на зеолитите е, че тяхната подредена микропореста система от канали понякога води до дифузионни ограничения на реагентите, което съответно намалява тяхната ефективност. През последното десетилетие много усилия са насочени към синтез на зеолити, при които достъпът до каталитично активните центрове е улеснен, а дифузионните ограничения са намалени. Един от начините за постигане на тази цел е синтеза на зеолити с размер на частици в субмикронната и нанометричната област (нанозеолити). Интересът към

наноzeолитите произлиза от възможност за фина настройка на повърхностни и структурни свойства, посредством вариране на размера на кристалите, морфологията, активната повърхност. Наноразмерните zeолите все повече намират приложение в области, които не са традиционни за zeолитите, като напр. оптични тънки филми, мембрани, химични сензори и др. В дисертационния труд са използвани различни подходи за синтезиране на наноразмерни zeолити, като меки синтезни условия (температура под 120°C); вариране на водното съдържание в изходния гел; добавянето на кристали от желана фаза в изходния гел. При използването на последният метод се получават високо силициеви zeолити без използване на органични структуроопределящи реагенти, а също така е възможно и формиране на структури с такива съотношения Si/Al, които други методи не позволяват.

За първи път е синтезиран zeолит тип LTA посредством метода на парофазна трансформация на изходни гелове. Използването на двата метода - нискотемпературна хидротермална кристализация при 30-60 °C и парофазна трансформация на изходни гелове дава възможност за фина регулация на размера на частиците на zeолит A.

Синтезиран е zeолит морденит посредством екологосъобразен метод, т. е. без използване на структуроопределящ агент. Посредством вариране на реакционните параметри - температура на кристализация, съдържание на вода, количество на добавените зародиши е постигнат контрол на размера на частиците на zeолита.

Синтезиран е наноразмерен zeолит Бета чрез използване на зародиши. Това дава възможност за широко вариране на съотношението Si/Al, намаляване на синтезното време и получаване на продукти в наноразмерната област (100-400 nm). Понататъшните изследвания върху zeолит Бета водят до това, че той е получен успешно посредством съчетаване на синтез във флуорна среда с използване на зародиши. Zeолитът е без значими дефекти в кристалната решетка, с малки по размер частици и подобрени каталитични свойства в реакцията на трансформация на *m*-ксилен и повишена селективност по отношение на желаните продукти на изомеризация (орто и пара-ксилени).

Посредством оптимизиране на условията на синтез на цирконосиликати в системата Na₂O-ZrO₂-SiO₂-H₂O, са получени чисти кристални продукти за относително кратък период (1-5 дни) без използване на органични структуроопределящи реагенти. В тази система е получен и слоестия силикалит кенияит. Той е използван като носител за катализатори за окисление на летливите органични вещества – *n*-хексан и бензен. Катализаторите на основата на кенияит проявяват по-висока каталитична активност в сравнение с тези на основата на силициев оксид, поради по-голямата дисперсност и по-слабото взаимодействие на нанесените метални оксиди с носителя.

Успешно е синтезиран zeолит X от летлива пепел като е използван двустадиен процес – първоначално стапяне на пепелта с натриева основа и последващ хидротермален синтез. Установено е, че адсорбционния капацитет на така получения zeолит е сравним с този на zeолит NaX, получен от чисти химикали, което го прави много подходящ за адсорбция на CO₂. По този начин се решават два екологични проблема едновременно-оползотворяване на летливата пепел, която се депозира в огромни количества около ТЕЦ-овете и намаляване на концентрацията на CO₂, който е основния парников газ. При модифициране на zeолитите от въглищна пепел с платина, се получават катализатори активни в реакцията на окисление на CO.

За пръв път zeолит морденит и галиев аналог на ZSM-5 са третираны със смес от флуороводородна киселина и NH₄F с цел създаване на йерархична структура и съответно улесняване достъпа на реагентите до активните центрове. Процесът на третиране е оптимизиран. Доказано е, че формирания HF²⁻ не проявява селективност към един от двата скелетни елементи (Si или Al), поради което се запазва съотношение

Si/Al и високата кристалност. Проследено е влиянието на третирането с буферния разтвор върху структурата и каталитичните свойства на морденит. Полученият морденит демонстрира значително повишена каталитичната активност в реакция на трансформация на m-ксилен, поради създадената допълнителна поръзност и съответно улеснен достъп до активните центрове. Подобно е поведението и в реакцията на естерификация на глицерин, при която като катализатор е използван йерархичен морденит модифициран с циркониев диоксид.

За първи път за окисление на пропилен до пропиленов оксид в присъствие на кислород и водород е използван катализатор на основата на злато нанесено на мезопорест титаносиликат Ti-MCM-41. Установен е синергичан ефект между двата елемента злато и титан, като единствено едновременното им присъствие в катализатора води до протичане на реакцията. Предполага се, че по време на реакцията се образува хидроперокси частица, която е активния агент за окисление на въглеродорода. Катализаторът е активен и за окисление на пропан до ацетон и изобутан до tert-бутанол.

На основата на зеолит L са създадени материали за използване в медицината. Разработен е ниско токсичен биосъвместим материал, който има антибактериални свойства, както по отношение на грам положителни, така и за грам отрицателни бактерии, сравними с антибиотично вещество. Тези свойства се дължат на съдържанието на йонообменено сребърно в зеолит L. На основата на този зеолит е разработен материал за контролирано освобождаване на лекарственото средство еналаприл малеат (ЕМ). Резултатите от това изследване показват по-висок профил на освобождаване за ЕМ в случая на определен състав на полимер, зеолит L и лекарствено вещество, който може да се препоръча да влезе във фармацевтични състави за перорално приложение.

Имам въпрос към дисертанта. Според него, кой от двата разгледани метода за преодоляване на дифузионни проблеми при използване на зеолитите в каталитични процеси е по-надежден и по-подходящ – използването на наноразмерни зеолити или на йерархични зеолити?

Заклучение

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 Правилник на Институт по катализ-БАН.

Дисертационният труд показва, че дисертантът проф. д-р Юрий Ангелов Кълвачев притежава задълбочени теоретични знания и професионални умения по научна специалност „Химична кинетика и катализ“ като демонстрира качества и умения за провеждане на изследвания с получаване на оригинални и значими научни приноси.

Поради гореизложеното, убедено давам своята положителна оценка за проведеното изследване, представено в дисертационния труд, постигнатите резултати и приноси, и предлагам на почитаемото научно жури да присъди научната степен „доктор на науките“ на проф. д-р Юрий Ангелов Кълвачев в научна Област 4. „Природни науки, математика и информатика“, професионално направление 4.2 „Химически науки“, научна специалност „Химична кинетика и катализ“.

София, 02.07.2021 г.

проф. д-р Силвия Тодорова

