

СТАНОВИЩЕ

от проф. д-р Антон Найденов, ИОНХ-БАН - член на научно жури, избрано с решение на Научния съвет на ИК-БАН – Протокол №5 от 29.04.2021 год. и заповед No. РД–09-36/29.04.2021 год. относно конкурс за присъждане на научната степен “доктор на науките” по професионално направление 4.2. “Химически науки” и научна специалност “Химична кинетика и катализ” с кандидат проф. д-р Юрий Ангелов Кълвачев.

Дисертацията на проф. д-р Юрий Ангелов Кълвачев е озаглавена „Синтез и свойства на зеолитни катализатори” и е написана на базата на обобщение на резултатите от 27 научни труда, като обемът на дисертацията е 128 страници, а броят на цитираните литературни източници е 289.

Най-общо изследванията на проф. д-р Юрий Кълвачев са насочени към разработване на нови методи за синтез на микро- и мезопорести материали, методи за тяхното охарактеризиране и подходящо модифициране, с оглед бъдещото им приложение в практиката. В резултат на изследователската дейност на проф. д-р Юрий Кълвачев е показано, че с помощта на метода на нискотемпературната хидротермална кристализация и парофазна трансформация на изходни гелове за синтез на зеолит тип LTA могат да се получат кристали на зеолит А с размер под един микрометър, което е значително по-малък размер в сравнение с референтна проба, приготвена при конвенционални хидротермални условия и аналогичен изходен гел. Установено е, че в резултат на вариране на реакционни параметри могат да се реализират условия за контрол на размера на частиците на получените зеолити. Например при синтез на морденит и бета - зеолит зародишите са с намалени размери, намалява се силно размера на частиците и се влияе върху скоростта на синтеза, на добива и на чистотата на получения материал. Показано е, че при използване на флуорни йони, съчетано с използване на зародиши при синтеза на зеолит тип Бета е получен образец без значими дефекти в кристалната решетка и с малки по размер частици от порядъка на 250 нанометра. Измерена е висока каталитична активност в реакцията на трансформация на m-ксилен. Показана е възможността чрез обработка с буферен разтвор на флуороводородна киселина и амониев флуорид да се получат зеолитни образци с вторична порьозност, като е установено, че този буфер е слабо селективен към силициевите атоми или към хетероатома, което дава възможност в крайния продукт да се запазва тяхното съотношение.

Показано е, че злато, нанесено върху мезопорести титаносиликати играе ролята на активен катализатор за окисление чрез кислород на пропилен до пропиленов оксид в присъствие на водород. Установен е синергичен ефект между златото и титана и присъствието и на двата елемента в катализатора е единствено условие за протичане на реакцията. Предложено е обяснение, според което в хода на реакцията се образува хидроперокси частица, която се явява активният агент за окислението на пропилен. В допълнение е доказано, че катализаторът е активен и за окисление на пропан до ацетон и изобутан до бутанол.

Проф. д-р Юрий Кълвачев предлага подход, при който с цел контролиране на зеолитния кристален размер, се прилага вариране на водното съдържание в изходния гел, което от своя страна позволява създаване на условия за ограничаване пространството за разрастване на отделните кристали и по-ниска разтворимост на определен тип зародиши за сметка на други.

Като алтернатива са добавяни кристали от желаната фаза с оглед ролята им като зародиши в изходния гел. Установено е, че чрез добавяне на зародиши се съкращава индукционния период и кристализационното време.

Установено е, че постигнатото намаление в кристален размер е в резултат на големия брой внесени зародиши за израстване на кристалите. Описаният метод позволява получаване на високо силициеви образци без използване на органични структуро-определящи реагенти.

Комбинирането на синтез във флуорна среда и използване на зародиши при синтеза на зеолит тип Бета е показало възможността да се получи образец без значими дефекти в кристалната решетка, но с малки по размер частици. Провеждането на синтеза във високо алкална среда е довело до формиране на множество дефекти в кристалната структура, които се отразяват негативно на каталитичната активност.

Тези дефекти са свързани с неравномерното разпределение на алуминия в решетката на зеолита и наличието на силанолни „гнезда“. С цел избягване на тези недостатъци е предложено да се работи във флуорна среда, когато като минерализиращ агент се използва флуорен анион. Като резултат от изследванията е предложен метод, съчетаващ флуорната среда с присъствие на зародиши до 10 тегл. %. Получените по този метод частици са с размери в нанометричната област, а каталитичните изпитания в реакцията на трансформация на *m*-ксилен са показали по-висока степен на превръщане в сравнение с образец, синтезиран в алкална среда. Показано е, че при прилагане на допълнително сулфатизиране на мезопорест циркониев диоксид се засилват киселинните му свойства, което го прави подходящ катализатор за изомеризация, в конкретния случай при крекинг на кумен. Като продължение на изследванията в тази насока е получен циркониев диоксид, нанесен върху морденит, третиран за вторична порьозност като носител. Проведени са експерименти в реакция на естерифициране на глицерол с потенциално прилижение като биогориво. Каталитичната активност е по-висока, а дезактивирането много по-бавно при третирания носител. Селективността към най-стойностния продукт триацетилглицерол е най-висока – близо 70%.

Установено е, че мезопорести материали биха могли да намерят приложение като носители на лекарствени средства с цел контролирано изпускане на лекарствения продукт от организма. Установено е, че времето за усвояване от организма може да се променя чрез вариране на размера на порите, което позволява да се контролира времето за действие на лекарственото вещество.

Проф. д-р Юрий Кълвачев работи върху намиране на оптималните са условията на синтез на цирконосиликати, получени в системата $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, като целта е получаване на чисти кристални продукти за кратък период от време и без използване на органични реагенти. Установено е, че заедно с получаването на няколко чисти цирконосиликатни фази, в тази система се получава и слоест силикалит кенияит, който е приложен успешно като носител за катализатори за окисление на летливите органични вещества. Разработен е алтернативен амонячен метод за нанасяне на платина и кобалт, при който се получават финни частици, нанесени на повърхността на носителя. Наблюдавано е, че модифицираните с платина образци са с по-висока каталитична активност в реакцията на пълно окисление на бензен, а при реакцията на окисление на *n*-хексан не е наблюдаван промотиращ ефект след нанасянето на платина.

Като резултат от изследванията на проф. д-р Юрий Кълвачев за първи път е синтезиран Бета зеолит чрез използване на флуорни йони, съчетано с използване на зародиши. Високата каталитичната активност на този материал е демонстрирана в реакцията на трансформация на *m*-ксилен, като е установена по-висока активност от образец, синтезиран в алкална среда.

Заклучение

Представената дисертация на проф. д-р Юрий Ангелов Кълвачев изцяло отговаря на изискванията на обявения конкурс за присъждане на научната степен “доктор на науките” по професионално направление 4.2. “Химически науки” и научна специалност “Химична кинетика и катализ”. Представените резултати от проф. д-р Юрий Ангелов Кълвачев покриват изискванията в правилника за условията и реда за присъждане на научната степен «доктор на науките» в Институт по катализ към БАН. Поради това, убедено препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури да присъдят на проф. д-р Юрий Ангелов Кълвачев научната степен “доктор на науките” по професионално направление 4.2. “Химически науки” и научна специалност “Химична кинетика и катализ”.

София, 28.05.2021 г.

Подпис:

/проф. д-р Антон Найденов /