

До РЕКТОРА на ХТМУ- СОФИЯ
РЕСПЕКТИВНО

До ПРЕДСЕДАТЕЛЯ на ФС
на Факултет "Химични технологии"
С О Ф И Я

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р инж. Панайот Ангелов Панайотов
Лесотехнически Университет- София, ФГП

Относно: Дисертационен труд на инж. маг. Николай Асенов Яворов на тема "Получаване на захари за биоетанол от бързорастящи дървесни видове" за придобиване на образователната и научна степен "доктор" по научната специалност: **5.10 "Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства)",** представена от **ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ-СОФИЯ,** Факултет "Химични технологии", катедра "Целулаза, хартия и полиграфия", с научен ръководител доц.д-р инж. Иво Владимиров Вълчев

Рецензията е възложена със Заповед № Р-ОХ-169/25.04.2018 г.

I. Кратки биографични данни и научни интереси на кандидата

Николай Асенов Яворов е български гражданин. Роден е на 12.04.1989 г. в гр. Казанлък. Завършил е средно образование в гр. Стара Загора през 2008 г.: Професионална гимназия по ветеринарна медицина „Иван Петрович Павлов“. Придобил е висше образование в ХТМУ-София през 2012, ОКС бакалавър по специалност "Инженерна екология и опазване на околната среда" като притежава диплом за висше образование "инженер еколог". От октомври 2012 до декември 2013 г. следва успоредно две магистратури в ХТМУ- София: 1. Опазване на околната среда и устойчиво развитие; 2. Биогорива. От 01.03.2014 до 01.03.2017 г. е редовен докторант в катедра "Целулоза, хартия и полиграфия" на ХТМУ-София, по научната

специалност: 5.10 “Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства) с тема на дисертационната работа: “Получаване на захари за биоетанол от бързорастящи дървесни видове”. Отчислена е с право на защита от 01 Март 2017 г., със Заповед Р-ОХ-100/17.03.2017 на Ректора на ХТМУ-София и е назначен за химик в катедра „Целулоза, хартия и полиграфия” на ХТМУ-София на каквато позиция е и в момента. Научните му интереси са насочени към възобновяемите източници на енергия, биогоривата, ензимната хидролиза, създаването на нови материали както и към пречистването на отпадните производствени води. Има регистрирани 8 участия в научни форуми, от които 2 по COST Action FP 1105 и 9 участия в изследователски проекти.

II. Общи данни за дисертационния труд

Представеният дисертационен труд е оформена на 92 страници, в това 3 стр. съдържание; 2 страници тълкования на използваните съкращения в работата; 37 фигури, 12 таблици и 20 уравнения. При изписването на дисертационния труд са цитирани 206 литературни източника, от които 22 на кирилица и 184 на латиница (3 директиви на ЕС; 5 стандарта). Дисертацията съдържа, изискваните от закона и правилника на ХТМУ, въведение-увод (7-8 стр. или общо 2 страници), литературен обзор (9-35 стр. или общо 26 страници), обособена втора глава с цел и задачи (36 стр.), обособена като методична част трета глава - използвани методи и материали (37-41 стр. или общо 5 страници), в четвърта глава са представени резултатите от проведените опити – експерименти (42-72 стр. или общо 30 страници) и заключителна част структурирана върху две страница (73-74 стр.). Посочени са 4 приноса, които са оригинални за този дял на науката.

III. Актуалност на изследванията и резултатите по дисертационния труд

Темата на дисертационния труд е актуална по редица признаци по съществените от които са: - ориентирана е към един от съществените нерешени проблеми на отрасъла: “Механично и химично преработване на дървесината” (комплексно и екологосъобразно използване на дървесната суровина; използване на екологосъобразни технологии; получаване на биогорива), чрез които се отговаря на изисквания на Директива 2004/42/ЕС за намаляване емисиите на органични разтворители и летливи органични съединения; намаляване на емисиите от въглероден диоксид.

Актуалността на проблема е много добре извлечена от аналитично направеният обзор, в който е извършен широк и задълбочен преглед на прилаганите методи и технологии за производство на биоетанол и произтичащите от това производство, екологични проблеми. Установено е, че ензимната хидролиза е ефективен метод за разграждане на лигно-целулозната биомаса до нискомолекулни водоразтворими продукти с благоприятен ефект върху екологичните и икономически аспекти в производството на биоетанол. Ефективното протичане на ензимната хидролиза се влияе от начина на предварителното третиране, чиято цел е да доведе до разрушаване на връзките на лигнина с целулозата и хемицелулозата, представляващи основният източник за добив на биоетанол като едновременно с това се увеличава порьозността на материала (лигно-целулозната биомаса), респективно увеличаване на достъпната повърхност за ензимите. Установено е, че дървесината на широколистните дървесни видове съдържа сумарно около 75-80 % целулоза и хемицелулоза, а тази на иглолистните видове около 70- 75 % и поради това усилията са насочени към нейното използване за производство на биогорива. Установено е, че най-екологосъобразно е предварителното паро-взривно третиране на лигно-целулозната биомаса в сравнение с тези

използващи кисели и алкални реагенти както и органични разтворители. В резултат на подробния обзор на проблема е установено, че през последните десетилетия научните изследвания са насочени към ензимната хидролиза, която води до получаване на глюкозни остатъци и смес от олигозахариди и се приема за екологосъобразна алтернатива на киселинната хидролиза.

На основата на добре направеният обзор е ясно формулирана целта на дисертационното изследване, а именно:

Изследване на процеса на получаване на захари за биоетанол от дървесина на бързорастящи широколистни дървесни видове, отглеждани на територията на Република България посредством паро-взривно и ензимно третиране, и анализиране на общите закономерности и ефективността на тези методи.

За постигане на тази цел са формулирани 3 задачи:

1. Определяне на химичния състав на дървесината на изследваните бързорастящи дървесни видове от семейство *Silicaceae* (върба и топола), от семейство *Fabaceae* (акация), от семейство *Paulowniaceae* (пауловния), и семейство *Simaroubaceae* (айлант).

2. Провеждане на предварително паро-взривно третиране на дървесината на изследваните дървесни видове и определяне на ефективността на ензимното третиране.

3. Изучаване на кинетичните закономерности на целулазната хидролиза на предварително третираната биомаса и определяне на общите закономерности и влияние на структурните особености на дървесината върху кинетичните параметри.

IV. Оценка на методическите основи на дисертационната работа

Приложената методика на изследванията е сполучливо подбрана, като са приложени съвременни методи за анализ и са използвани прецизни измервателни уреди. За тестване на характеристиката на използваната дървесина (плътност, влажност, химичен състав) са приложени стандартни и утвърдени в лабораторната практика методи. Плътността е определена по стеро- метричен метод регламентиран от DIN EN 52182. Влажността е определена с помощта на влагомерна електронна везна KERN DBS 60-3. Съдържанието на целулоза е определено по метода Кюршнер-Хоффер. Съдържанието на пентнозани е определено по метод регламентиран от стандарт TAPPI T 223 cm⁻¹⁰. Съдържанието на лигнин е определено по метод регламентиран от стандарт TAPPI T 222 cm⁻¹¹. Съдържанието на пепел е определено по метод регламентиран от стандарт TAPPI T221 cm⁻¹². Съдържанието на водоразтворими екстрактивни вещества в гореща вода е определено по метод регламентиран от стандарт TAPPI T 207 cm⁻⁰⁸. Елементният състав (C, H, N) е определен с елементен анализатор EuroEA 3000, производство на фирма Euro Vector- Италия. Поро-взривното третиране е извършено в експериментален 2- литров лабораторен автоклав при максимална температура 200°C и налягане $T_{\max} = 1.26 \text{ MPa} / 1.55 \text{ MPa}$. Ензимната хидролиза е проведена с ензимните продукти Novozymes AS, които са съставени от целулазен комплекс NS 22086 в комбинация β -глюкозидазата NS 22118, деструктиращи целулозата до глюкоза. Ензимната хидролиза е проведена на водна баня в полиетиленови пликосе при pH=4.6-5.6 при температура 30-50°C в течение на 2880 min. Количественото определяне на хидролизатите (монозахариди, фурфурал, 5-хидроксиметилфурфурал) е извършено чрез използване на системата Dionex HPLC. Количеството на получените захари е изчислено като % по отношение на предварително третираната абсолютна суха маса. Стандартното отклонение е оценено на 0.2 % при трикратно повторение.

V. Оценка на получените резултати и изпълнението на целите

На основата на проведените изследвания са получени количествени данни на плътността и химичния състав на изследваната дървесина от използваните опитни дървесни видове от семейства: 1. Salicaceae (*Salix viminalis rubra* L.-0 върба; *Populus euroamericana* I-214- тополя I-214; *Populus euroamericana* I-4551- тополя I-4551; *Populus alba* L.- бяла тополя); 2. Fabaceae (*Robinia pseudoacacia* L.-“Pordim”- бяла акация клон „Пордим”; *Robinia pseudoacacia* L. ”Jáskiséri”-бяла акация унгарски клон Яскишери; *Robinia pseudoacacia* L.-“Tsarevets”- бяла акация клон „Царевец”; 3. Paulowniaceae (*Paulownia elongate*- пауловния елонгата; *Paulownia tomentosa*- пауловния томентоса) 4. Simaroubaceae (*Ailanthus altissima*- айлант, див орех). Проведени са паро-взривни третираня в лабораторен автоклав и ензимна хидролиза на дървесина от чуждоземни бързорастящи дървесни видове. Получените резултати са обработени със софтуер- Chromeleon 6.80 (Dionex Inc., CA, U.S.A.) и са представени в табличен и графичен вид.

Установено е, че дървесината на тополите (*Populus euroamericana* I-214, *Populus euroamericana* I-4551, *Populus alba*) е по-лека ($D = 418 \text{ kg/m}^3$, $D = 400 \text{ kg/m}^3$, $D = 325 \text{ kg/m}^3$) в сравнение с тази на върбата ($D = 420 \text{ kg/m}^3$), а също така дървесината на тополите има по-високо сумарно съдържание на целулоза и пентозани (73 %) и по-ниско съдържание на разтворими в гореща вода екстрактивни вещества (2.18-2.46 %) спрямо на дървесината на върбата-*Salix viminalis rubra*, (съответно 66.83 % и 6.29 %). Дървесината на изследваните тополи съдържа по-голямо количество въглерод ($C = 48.14\text{-}52.67$ %), по-голямо количество водород ($H = 5.97\text{-}6.64$ %) и малко по-голямо количество азот ($N = 0.53\text{-}0.55$ %) спрямо това на дървесината на върбата (съответно $C = 44.26$ %, $H = 5.70$ %, $N = 0.49$ %). Тези тенденции са в унисон с данните на други автори от направения обзор. Добивът от паро-взривното третиране е най-нисък при дървесината на

бялата топола (62.30 %), което съответства на плътността ѝ ($D=325\text{kg/m}^3$), като *правилно се обяснява, че по ниската плътност благоприятства по-доброто извличане на хемицелулозната фракция при ПВТ.* Установено е, че при дървесината с най-малка плътност- 325kg/m^3 (*Populus alba*) ензимната хидролиза протича най-ефективно с целулазния комплекс, като количеството на добивът на глюкоза нараства с увеличаване на времето. На 2880-та минута добивът при бялата топола е 36.90 % (фиг.IV.1.- стр.44). Чрез получените резултати е доказано, че степента на хидролиза „ α ” нараства с увеличаване на времето и температурата.

По същата методика са проведени изследвания с дървесина от три клона на бялата акация (*Robinia pseudoacacia* L. „Pordim”; (*Robinia pseudoacacia* L. „Jáskiséri”; (*Robinia pseudoacacia* L. „Tsarevets”). Тази дървесина се характеризира с по-висока плътност ($659\text{—}720\text{—}769\text{ kg/m}^3$) и с кръговопорестият си строеж. Установено е, че при дървесината с най-малка плътност- 659 kg/m^3 (*Robinia pseudoacacia* L. „Tsarevets”) ензимната хидролиза протича най-ефективно с целулазния комплекс, като количеството на добивът на глюкоза нараства с увеличаване на продължителността (времето) на третирането . На 2880-та минута добивът на глюкоза при бялата акация клон „Tsarevets” е 36.41 % (фиг.IV.9.- стр.55). Дървесината на този клон съдържа най-голямо количество целулоза (49.01 %) и най-малко количество лигнин (22.96 %). Ефективността на ензимната хидролиза е най-ниска (27.5%) при дървесината от клон (*Robinia pseudoacacia* L. „Pordim”), която е и с най-висока плътност (769 kg/m^3) и с най-високо съдържание на лигнин (26.47 %). И при дървесината на бялата акация, получените резултати показват, че степента на хидролиза „ α ” нараства с увеличаване на времето и температурата.

По същата методика са проведени изследвания с дървесина от два клона от чуждоземните бързо-растящи видове пауловния (*Paulownia*

elongate и *Paulownia tomentosa*) както и с един клон на инвазивния чуждоземен бързо-растящ вид айлант (*Ailanthus altissima*). Дървесината на пауловнията е най-лека- с най-ниска плътност от изследваните видове ($240\text{--}311\text{ kg/m}^3$), а дървесината на айланта е средно тежка (592 kg/m^3). Получените резултати показват, че добивът на глюкоза и при трите дървесни вида нараства експоненциално с увеличаване на продължителността на третирането-времето (фиг.IV.17.- стр.63). Най-високи добиви на глюкоза са постигнати при дървесината на *Paulownia tomentosa* (42.97 %), а най-ниски (32.20%) при два пъти по-плътната дървесина на айланта. И при тези варианти са проследени кинетичните криви на ензимната хидролиза. Изследвано е изменението на количеството на добиваната глюкоза във времето при различни температури и постоянно количество ензим. При кинетичните изследвания е въведена кинетичната променлива „ α “, която има смисъл на степен на превръщане на целулозата до глюкоза или степен на хидролиза. Тя е изследвана при 3 нива на температурата: 30°C ; 40°C и 50°C . Установено е, че степента на хидролиза „ α “ нараства с увеличаване на температурата и продължителността (времето) на третирането (фиг.IV.20., стр.65).

От проведените сравнителни изследвания са получени достоверни резултати, които показват, че най-благоприятна за добив на захари за биоетанол е дървесината на бързо-растящият чуждоземен дървесен вид *Paulownia tomentosa* (добив на глюкоза 42.97 %), характеризираща се и с най-ниска плътност (240 kg/m^3). На базата на кинетичните изследвания е изведена зависимост на добива на глюкоза от температурата и продължителността на третирането, която може да се използва за контрол на процеса на ензимна хидролиза. Поставената цел е постигнат и поставените задачи са изпълнени прецизно и добросъвестно.

VI. Оценка на приносите по дисертационният труд

Научните приноси на разработеният дисертационен труд се свеждат до: 1. Изследван е за първи път потенциалът на бързорастящи дървесни видове, отглеждани в България, като суровина за получаване на захари за биоетанол; 2. Установен е топохимичен кинетичен механизъм и дифузионно ограничение на целулазната хидролиза на паро-взривно третирана маса от бързорастящи дървесни видове; 3. Получени са значими корелации, които дават възможност за контролиране на кинетиката на ензимна хидролиза при получаване на захари за биоетанол; 4. Установена е зависимост, при която с намаление на плътността на дървесните видове се подобрява ефективността на ензимната хидролиза, при определящо влияние на предекспоненциалния фактор на процеса.

VII. Мнение за публикациите на докторанта по дисертацията

По дисертацията са направени: 1 публикация в списания на английски език с IF (Германия, 2016) и 1 публикация в пълен текст в сборник с редактор издаден в чужбина (Виена- Австрия, 2015). Освен тях има още 4 работи представени в конференции, от тях 3 в България, 1 в Гърция и 1 във Австрия. Всичките те са в съавторство с научния ръководител, като в една от тях докторанта не е на първо място, където на първо място е научният му ръководител. Те са достатъчни за доброто апробиране на резултатите.

VIII. Критични бележки

Допуснати са незначителни правописни грешки, които не умаловажават приносите и творческите постижения в дисертацията.

IX. Оценка на съответствието между автореферата и дисертацията

Автореферата е написан на 40 стандартни страници. Съдържа 9 таблици и 30 фигури. Авторефератът отразява основните части на дисертацията и постигнатите приноси от инж. маг. Николай Асенов Яворов

X. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертантът е работил методически правилно и целенасочено. Получените резултати са точно отразени и коректно анализирани. Направените изводи произтичат логично от получените резултати. Публикациите по тематиката на дисертационния труд, дават основание да се констатира, че постигнатото е самостоятелно дело на докторанта. Дисертацията представлява завършен изследователски труд по актуален и значим проблем с постигнати научни и научно-приложни приноси.

Като приемам, че са постигнати изискванията на Закона за РАС в Република България, на Правилника за приложение на ЗРАС в ХТМУ-София и приетите от АС при ХТМУ критерии, **оценявам дисертационния труд положително** и предлагам на научното жури да **присъди на инженер магистър НИКОЛАЙ АСЕНОВ ЯВОРОВ** образователната и научна степен „доктор” по научната специалност **5.10 “Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства)”**.

София, 21.05.2018 г.

Рецензент:

/проф. д-р инж. Панайот Ангелов Панайотов/