

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд,
представен за присъждане на образователната и научна степен „доктор”
по научната специалност
5.10. Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на
лесохимичните производства)

Автор на дисертационния труд: инж. Николай Асенов Яворов

Тема на дисертационния труд: „Получаване на захари за биоетанол от бързорастящи
дървесни видове”

Научен ръководител: доц.д-р Иво Владимиров Вълчев

Рецензент: проф.дтн Санчи Константинова Ненкова, ХТМУ, кат.”Целулоза, хартия и
полиграфия”

1.Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата

Инж.Николай Яворов е роден в гр.Казанлък през 1989 г. Завършил е Химикотехнологичния и металургичен университет, бакалавърска степен през 2012 г., специалност «Инженерна екология и опазване на околната среда» и магистърска степен през 2013 г. по две специалности - «Биогорива» и «Опазване на околната среда и устойчиво развитие» - на английски език. От 2014 г е зачислен на докторантурата по научната специалност «Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства”. Изпитът по научната специалност е положил с отличен, а по чужд език – с мн.добър. Освен това е положил един изпит по широкопрофилна дисциплина и един по специализираща дисциплина. Отчислен е с право на защита на 01.03.2017 г. От 2017 г. до сега инж. Николай Яворов е назначен като химик към кат. „Целулоза, хартия и полиграфия”.

2.Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Темата на дисертационния труд „Получаване на захари за биоетанол от бързорастящи дървесни видове” е насочена към изясняване на механизма на предварителното паровзривно третиране на тази растителна сировина и последваща ензимна хидролиза на полизахаридите до монозахари, които по-нататък да бъдат използвани за производство на биоетанол.

Дисертационният труд е оформлен съгласно изискванията и съдържа увод, литературен обзор, методична част, експериментална част, изводи. Общийят обем на дисертацията е 92 страници.

Литературният обзор е представен на 26 страници и включва 206 литературни източници, от които над 70% са от последните 10 години. Познанията на инж. Яворов по екология и устойчиво развитие му е помогнало да развие необходимостта от нови транспортни горива като средство за опазване на околната среда. Обърнато е внимание на сировинните източници – бързорастящи дървесни видове, които са обект на изследване в дисертационния труд. Коректно е разгледана структурната характеристика и химичния състав на растителните сировини. Докторантът е направил обширен анализ на различните методи за предварително третиране на биомасата с цел нарушаване на структурата на растителната сировина, което е необходимо условие за протичане на последващите процеси на хидролиза и ферментация. В таблица са сравнени известните технологии, разработени за предварително третиране на лигноцелулозните сировини. Предварителното третиране на сировината е важен етап от разграждането на полизахаридите до монозахари. Подробно и пълно е разгледано действието на целулазния ензимен комплекс и факторите, оказващи влияние върху ензимното третиране на лигноцелулозната биомаса. Ензимната хидролиза на лигноцелулозната биомаса е хетерогенен процес, тъй като в хода на взаимодействието биомасата остава в твърда фаза. Подробно е представена и кинетиката на хетерогенни химични процеси и кинетиката на ензимно-катализирани реакции.

В края на литературния обзор са формулирани четири обобщаващи извода, на които по-нататък се основава формулираната **цел на дисертационния труд**:

Да се изследва процесът на получаване на захари за биоетанол от дървесина на бързорастящи дървесни видове, отглеждани на територията на Р.България, посредством паровзривно и ензимно третиране, и анализиране на общите закономерности и ефективност на процесите.

За постигане на целта са формулирани 3 задачи за изпълнение.

Методичната част е представена кратко и ясно на 5 страници. Експериментите са проведени с бързорастящи дървесни видове от група Покритосеменни, от 4 семейства, общо 10 вида.

Химичният състав на дървесните видове е определен по стандартизиранi методики. Като метод за предварително третиране на дървесните трески е избран паровзривно третиране.

Ензимната хидролиза е проведена с продукти на Novozymes AS

Целулазен комплекс NS 22086 в комбинация с β -глюкозидаза NS 22118

Характеристиката на предхидролизатите и хидролизатите е извършена със системата Dionex HPLC.

Експерименталната част е изложена на 30 страници и включва 9 таблици и 29 фигури.

Експериментите са групирани и описани в зависимост от изследвания дървесен вид:

1. Предварително третиране и хидролиза на дървесина от семейство Salicaceae (върба и топола)

Експериментите са проведени с 4 различни дървесни вида от това семейство. От направения химичен анализ се вижда, че дървесния вид с най-малка плътност съдържа и най-малко количество лигнин. Съдържанието на целулоза в тополите е с близки стойности – от 48,8 до 50,1%. Тези дървесни видове съдържат и по-малко количество пепел (прибл. 0,5%). Приложено е предварително паровзривно третиране и е определен компонентният състав на образуваните предхидролизати. Установено е, че от дървесния вид с най-ниска плътност са изолирани в по-голямо количество хемицелулози. Това вероятно е в резултат на по-доброто пропиване на дървесината с по-развита капилярна структура.

Ензимната хидролиза на предварително третираната биомаса е проведена с 5% Целулазен комплекс NS 22086 в комбинация с 0,5% β -глюкозидаза NS 22118 на Novozymes AS, при оптимални условия съгласно фирмата производител. От построените кинетични криви е установено, че добивът на глюкоза нараства експоненциално, като най-високи добиви са получени за вида топола *Populus alba L.*, за която бе установено, че е с най-ниска плътност, по-ниско съдържание на лигнин и при предварителното третиране се отделят по-голямо количество хемицелулози.

От проведените кинетични изследвания на процеса на ензимна хидролиза е установено, че степента на хидролиза на полизахаридите нараства с увеличаване на температурата от 30 до 50⁰ C и времето до 2880 мин. (48 часа). Установено е, че механизъмът на целулазното действие се описва най-добре от топохимичното уравнение на Prout-Tompkins. От обобщените кинетични данни е видно, че активиращата енергия остава постоянна в хода на ензимната хидролиза и не зависи от степента на протичане на процеса α . Това показва, че системата ензим-субстрат е енергетично еднородна.

2. Предварително третиране и хидролиза на дървесина от семейство Fabaceae (акация). От определения химичен състав и плътност се вижда, че съществуват различия при изследваните образци. След паровзривното обработване е установено, че в образувалите се хидролизати добивът на глюкоза и ксилоза е почти един и същ и не се влияе от плътността на изследваните видове. Ензимната хидролиза е проведена с 5% Целулазен комплекс NS 22086 в комбинация с 0,5% β -глюкозидаза NS 22118 на Novozymes AS при температура 50°C и време до 2880 мин. Най-висок добив на глюкоза е от вида акация, който се характеризира с най-ниска плътност и съдържание на лигнин.

При изследване кинетиката на ензимната хидролиза при различни температури – 30°C , 40°C и 50°C и време до 2880 мин. е установено, че механизъмът на процеса се описва също най-добре от уравнението на Prout-Tompkins. Активиращата енергия остава постоянна, което означава, че реакционната повърхност е еднородна в енергетично отношение. Предекспоненциалния множител A намалява с увеличаване на кинетичната променлива a , която отразява превръщането на целулозата до глюкоза и се влияе от стерични затруднения при някои от видовете акация.

3. Предварително третиране и хидролиза на дървесина от семейства Paulowniaceae и Simaroubaceae (пауловния и айлан). От определената плътност на изследваните дървесни видове се вижда, че дървесината на пауловния е със значително по-ниска плътност от тази на айланта. И трите дървесни вида са с ниско съдържание на лигнин. Ензимната хидролиза е проведена както и при другите дървесни видове с 5% Целулазен комплекс NS 22086 в комбинация с 0,5% β -глюкозидаза NS 22118 на Novozymes AS при същите оптимални за ензима условия. И в случая най-висок добив на глюкоза се получава от дървесния вид пауловния с най-ниска плътност. Кинетичните изследвания са проведени при температури 30 , 40 и 50°C и време до 2880 мин. и е установено че механизъмът на процеса е както при останалите бързорастящи дървесни видове и се описва с уравнението на Prout-Tompkins. От получените стойности за предекспоненциалния множител A е установено, че ентропийната нееднородност на дървесината на айланта е по-голяма от тази на дървесината напауловния.

От проведените експерименти и получени резултати са изведени общи закономерности и е отчетено влиянието на структурните особености на различните дървесни видове върху кинетичните параметри. Отчетено е влиянието на плътността на дървесината и съдържанието на лигнин върху добива на монозахари (глюкоза).

Показана е връзката между стойностите на активиращата енергия и предекспоненциалния множител и плътността на изследваните дървесни видове.

Установен е компенсационен ефект между предекспоненциалния множител и активиращата енергия. При по-ниска плътност на дървесината преобладават химичните взаимодействия, а при по-висока плътност нарастват стеричните затруднения.

Направените изводи отразяват точно и пълно установените закономерности при ензимна хидролиза на дървесина от бързорастящи дървесни видове за получаването на захари за биоетанол.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Авторефератът съответства напълно на дисертационния труд.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд

Несъмнено дисертационният труд съдържа научни и научно-приложни приноси, които могат да се обобщят по следния начин:

1. За първи път са подбрани и изследвани бързорастящи дървесни видове, отглеждани в България, потенциални източници за получаване на захари за биоетанол.

2. Установен е подходящ метод за предварително третиране на дървесната сировина и е установлен топохимичен кинетичен механизъм на ензимна хидролиза на полизахаридите на растителните сировини

3. Получени са корелации, които дават възможност за контролиране на кинетиката на ензимната хидролиза при получаване на захари за биоетанол.

5. Лични впечатления за дисертанта

Инж. Николай Яворов е много отговорен и коректен в отношенията си млад човек, стриктно изпълняващ задълженията си. Притежава много добри теоретични познания и се справя отлично с лабораторните изследвания. По време на разработване на дисертационния си труд се е изградил като отличен изследовател.

6. Заключение

Темата на дисертационната работа на инж. Николай Яворов е много актуална в настоящия момент във връзка с разработване на технологии за производство на алтернативни горива. Докторантът е използвал дървесина от бързорастящи дървесни видове, което е много подходящо за целта. Проведено е едно прецизно изпълнено

изследване, в което докторантът е приложил отлично владене на математични средства за извеждане на кинетични зависимости. Получените резултати могат да намерят реално практическо приложение при оптимизиране на процесите на ензимна хидролиза на растителни сировини.

В резултат на проведените изследвания са получени научно-приложни резултати, които са отразени в 1 научна публикация, отпечатани в списания с Imp.factor „Holzforschung”, и един доклад на международна конференция «Wood, Fibre and Pulping Chemistry”, Vienna, Austria, отпечатан в пълен текст, покриващи напълно препоръчителните критерии за присъждане на научната степен „доктор” по правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ.

Въз основа на гореизложеното давам положителна оценка на дисертационния труд, представен от инж. Николай Асенов Яворов и препоръчвам на Уважаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор” по научната специалност 05.10. „Химични технологии” (Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства).

18.05.2018 г.

Изготвил: 
/проф.дтн Санчи Ненкова/