

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. Стойко Александров Петрин

Тема на дисертационния труд: „Кинетични закономерности на ензимна хидролиза на
лигноцелулозни материали ”

Научен ръководител: доц.д-р Иво Владимиров Вълчев

Рецензент: проф.д-тн Санчи Константинова Ненкова, ХТМУ, кат.”Целулоза, хартия и
полиграфия”

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

Инж.Стойко Петрин е роден в гр.София. Завършил е Химикотехнологичния и металургичен университет, бакалавърска степен през 2009 г., специалност «Инженерна екология и опазване на околната среда» и магистърска степен през 2010 г., по специалността «Биогорива». От 2011 г е зачислен на докторантура по научната специалност «Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства». Изпитът по научната специалност е положил с отличен, а по чужд език – с добър. Освен това е положил един изпит по широкопрофилна дисциплина и един специализиращ. Отчислен е с право на защита на 01.03.2015 г. От 2015 г. до сега инж. Стойко Петрин е назначен като техник на научна апаратура към кат. Целулоза, хартия и полиграфия.

Научните интереси на докторанта са в областта на ензимно третиране и хидролиза на целулоза от различни растителни суровини до получаване на монозахари за биоетанол.

2.Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Темата на дисертационния труд Кинетични закономерности на ензимна хидролиза на лигноцелулозни материали, е насочена към изясняване на механизма на

ензимна хидролиза на различни растителни суровини до монозахари, които по-нататък да бъдат използвани за производство на биоетанол.

Дисертационният труд е оформен съгласно изискванията и съдържа увод, литературен обзор, методична част, експериментална част, изводи. Общият обем на дисертацията е 168 страници.

Литературният обзор се позовава на разглеждането на 207 литературни източника и е представен на 73 страници. Структуриран е много добре и представлява интерес за специалистите в тази област. Подробно са представени методите за предварително третиране на биомаса с цел улесняване последваща ензимна хидролиза, като по този начин са разгледани всички известни методи за хидролиза на растителни суровини.

Разгледана е структурата и действието на целулазния ензимен комплекс. Подробно е представена и кинетиката на хетерогенни химични процеси и кинетиката на ензимно-катализирани реакции. Представеният материал е онагледен с редица схеми и приложения, което го прави достъпен и разбираем.

Направените изводи от литературния обзор обосновават поставената цел на дисертационния труд, а именно - Изследване на кинетичните закономерности на ензимна хидролиза при получаване на захари за производството на биоетанол от лигноцелуозна биомаса, които да послужат за изясняване на кинетичния механизъм на процеса с оглед на оптимизиране и повишаване на неговата ефективност.

Методичната част е представена кратко и ясно на 5 страници. Експериментите са проведени с 6 вида суровини - 2 вида селскостопански растителни отпадъци – слама и царевични стъбла, три вида бързорастящи дървесни вида – пауловния, върба и топола и с избелена сулфатна целулоза. Анализите на растителните суровини са проведени с определени фракции за анализ, по стандартизирани методики. Анализът на получените захари е извършен с Dionex HPLC система. Като методи за предварително третиране на лигноцелуозната маса са подбрани високотемпературна хидролиза, киселинна хидролиза и паровзривна хидролиза. Ензимната хидролиза е проведена с 2 ензимни продукти NS 50013 и NS 50010 на датската фирма Novozymes AS. Посочени са условията за работа на ензимите. Използван е също и високо активен целулазен комплекс NS 22086 в комбинация с бета-глюкозидаза NS 22118. Проверена е приложимостта на различни кинетични уравнения, описващи дифузионни, топохимични и други хетерогенни каталитични процеси.

Експерименталната част е изложена на 62 страници и включва 20 таблици и 62 фигури, което е показателно за извършения голям обем работа.

Експериментите са проведени в следните насоки:

-Кинетични зависимости на двустепенна хидролиза – киселинна и ензимна на дървесния вид пауловния с целулазен комплекс NS 50013 и NS 50010. Получените данни показват, че текущата скорост намалява в хода на процеса, вероятно поради изчерпване на активните центрове по повърхността на материала и стерични затруднения от присъствието на лигнин. Кинетиката на киселинната хидролиза се описва с уравнение от първи порядък, а на ензимната - с експоненциално кинетично уравнение

- Кинетични зависимости на двустепенна хидролиза – паровзривна и ензимна на дървесния вид пауловния с целулазен комплекс NS 50013 и NS 50010. Определено е, че при предварителната паровзривна обработка на този дървесен вид се отделя по-голямо количество фурфурал, който е инхибитор на процеса. Установено е, че процесът на ензимна хидролиза се описва най-добре от експоненциално кинетично уравнение, при което се получава най-висок коефициент на корелация. Увеличението на активиращата енергия в хода на ензимната хидролиза показва забавяне на процеса поради увеличение на енергийните затруднения на ензим-целулозната система.

-Кинетични закономерности на ензимна хидролиза на царевични стъбла след предварително киселинно обработване с целулазен комплекс NS 50013 и NS 50010. – установено е, че с най-голяма точност процесът се описва от експоненциално кинетично уравнение, валидно за процеси, протичащи върху равномерно нееднородни повърхности.

-Кинетичен модел на ензимна хидролиза на пшенична слама с целулазен комплекс NS 50013 и NS 50010 след паровзривна предварителна обработка – За описание на кинетиката на процеса е приложено експоненциално кинетично уравнение. Определящо значение за понижаване на скоростта в хода на процеса има намалението на предекспоненциалния множител, т.е.определящо значение имат не енергетичните, а комплексните ентропийни фактори

-Изследвано е влиянието на концентрацията на ензимния целулазен комплекс NS 50013 и NS 50010. върху кинетиката на хидролизния процес. Изведеното кинетично уравнение е с практическо значение, защото по предварително подбрани температура, време и количество ензим, би могло да се предвиди желаната степен на хидролиза на дадената растителна суровина.

-Изследваната кинетика на ензимна хидролиза с целулазен комплекс NS 50013 и NS 50010 на царевични стъбла след киселинно третиране и на пшенична слама след паро-взривни третиране показва приложимостта на експоненциалното кинетично уравнение по отношение както към редуциращи захари, така и спрямо глюкоза.

-При сравнителни кинетични изследвания на хидролиза на слама и царевични стъбла с ензимен целулазен комплекс NS 22086 и бета-глюкозидаза NS 22118 е установено, че сламата е по-нееднородна в енергетично и ентропийно отношение, което води до по-ниски стойности на началните скорости на хидролиза. За двете суровини се наблюдава общ компенсационен ефект, което показва, че върху скоростта оказват влияние едновременно както енергетичните, така и ентропийните фактори, независимо от вида на използваните суровини.

-Кинетични закономерности на ензимна хидролиза на избелена сулфатна целулоза и дървесина след предварителна паровзривна обработка с високоактивен целулазан комплекс NS 22086 и бета-глюкозидаза NS 22118. За целулозата механизмът на ензимното действие се описва най-добре от топохимичното уравнение на Праут-Томпкинс. Максималното количество получена глюкоза е 87%.

При дървесните видове пауловния, топола и върба предварително е приложено паровзривно обработване. Установен е еднакъв механизъм на действие на ензима и при трите дървесни вида. И в този случай ензимната хидролиза се описва най-точно с модифицираното топохимично уравнение на Праут-Томпкинс. Установено е, че активизиращата енергия остава постоянна във времето, от което може да се съди, че системата целулоза-ензим е еднородна в енергетично отношение.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Авторефератът съответства напълно на дисертационния труд.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд

-Установен е общ компенсационен ефект между предекспоненциалния множител и активизиращата енергия за всички изследвани суровини, който не зависи от вида и активността на използвания ензим, както и от установения кинетичен модел. Общият фактор вероятно е структурата на изследваните целулозни материали, а също и сходния механизъм на протичане на процеса ензимна хидролиза.

-Изведените температурно-временни зависимости на основата на проведените кинетични изследвания могат да се използват за контрол и управление на процеса на ензимна хидролиза на растителни суровини.

5. Лични впечатления за дисертанта

Инж.Стойко Петрин е много акуратен и стриктен към задълженията си. Притежава много добри познания и подготовка по аналитичните методи за анализ и се справя отлично с лабораторните изследвания. Той показва завидно трудолюбие и упоритост при разработване на дисертационния труд.

6. Заключение

Темата на дисертационната работа на инж. Стойко Петрин е много актуална в настоящия момент във връзка с разработване на технологии за производство на алтернативни горива. Проведено е едно много прецизно изпълнено изследване, в което докторантът е приложил отлично владение на математични средства за извеждане на кинетични зависимости. Получените резултати могат да намерят реално практическо приложение при оптимизиране на процесите на хидролиза на растителни суровини.

В резултат на проведените изследвания са получени научно-приложни резултати, които са отразени в 2 научни публикации, отпечатани в списания с Imp.factor, една публикация в специализирано списание - Journal of Chemistry and Chemical Engineering и един доклад на международна конференция 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. Стойко Александров Петрин 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).

25.04.2017 г.

Изготвил: 
/проф.д-н Санчи Ненкова/