

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-н Красимир Иванов Иванов - катедра „Обща химия" на Аграрен университет - Пловдив, (сега пенсионер), на материалите, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент" в ИОНХ, БАН

Със заповед № РД-09-130 от 17.07.2023 г. на Директора на Институт по обща и неорганична химия, БАН (ИОНХ), съм определен за член на научното жури в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент" по професионално направление 4.2 „Химически науки", научна специалност „Химична кинетика и катализ", обявен за нуждите на лаборатория „Материали и процеси за опазване на околната среда“ на ИОНХ.

### 1. Общо представяне на получените материали

Единствен кандидат по конкурса за заемане на академичната длъжност „доцент", обявен в Държавен вестник бр. 46 от 26 май, 2023 г. и в интернет-страницата на ИОНХ, е гл. ас. д-р Ралица Христова Велинова.

Представеният от д-р Велинова комплект материали е в съответствие с член 29 от ЗРАСРБ, член 12 от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в БАН.

За участие в конкурса кандидатката е приложила общо 17 научни публикации, всички излезли от печат след 2019 г. (след придобиване на докторска степен) и всички необходими документи за участие в конкурс за АД „доцент" в ИОНХ.

### 2. Кратки биографични данни на кандидата

Гл. ас. д-р Ралица Велинова е завършила Висшия химико-технологичен институт – София, през 2001 г. със специалност „Технология на материалите и материалознание“, Специализация: „Силикатни материали“. Веднага след завършване на университета специализира пет месеца в университета в гр. Авейро, Португалия. От март 2008 г. до 2010 г. работи като химик, а от ноември 2010 г. е главен асистент в лаборатория „Аналитична химия“ към ИОНХ. През март, 2010 г. защитава докторска дисертация на тема „Антични и средновековни стъкла по българските земи“. От октомври 2017 г. до сега е гл. ас. в лабораторията по „Материали и процеси за опазване на околната среда“.

### 3. Оценка на научната и научно-приложна дейност на кандидата

#### Публикационна дейност

- *Научни публикации:*

Общият брой научни публикации на д-р Велинова е 38 (32 от тях с импакт фактор) и една глава от книга. В обявения конкурс участва със 17 публикации, 16 от които с импакт фактор, а статията „Pt bimetallic Pt-Cu nanoparticles supported on mordenite as a catalysts for complete VOC oxidation“ е глава първа от книгата „Heterogeneous Nanocatalysis for Energy and Environmental Sustainability, Volume 2: Environmental Applications, John Wiley & Sons. Шест от публикациите са в списания с най-високия ранг Q1, между които *Chemical Engineering Journal* (IF 10.6), *Catalysis Today* (IF 6.6), *Applied Catalysis A: General* (IF 5.7) и др. Шест от статиите са с ранг Q2, а останалите 4

- с Q3. Всички статии, представени за участие в конкурса, са публикувани в периода 2019 – 2023 г и са по *научна специалност* „Химична кинетика и катализ“.

Няма предявени претенции от съавторите на публикациите към участието на кандидатката в конкурса. Не е постъпила и друга информация за некоректност или елементи на плагиатство в приложените за участие в конкурса материали.

- *Участие в национални и международни научни форуми:*

Списъкът с участия на д-р Велинова в научни форуми е впечатляващ – общо 89, от които 61 международни. Всички представени материали са в професионално направление 4.2 „Химически науки“, а значителна част от тях – в научната специалност „Химична кинетика и катализ“.

- *Отзвук в научната литература*

Отзвукът в научната литература от публикациите на д-р Велинова е впечатляващ за нехабилитиран преподавател. Общият брой забелязани цитати (без автоцитати) на публикации с нейно участие е 168, а представените за участие в конкурса – 72 (всички в Web of Science и Scopus). Индексът по Хирш (h-индекс) към датата на конкурса е 6. Трябва да се има предвид, че всички публикации за участие в конкурса са от последните 5 години и потенциалът им за сериозен отзвук в научната литература предстои да се разгръща.

Съгласно Чл. 29, т. 5. От ЗРАСРБ (в сила от 05.05.2018 г.) кандидатите за придобиване на АД „доцент“ трябва да отговарят на минималните национални изисквания, регламентирани в ППЗРАСРБ и коригирани с ПМС № 26 от 13.02.2019 г. ИОНХ е регламентирал и допълнителни изисквания за придобиване на АД „доцент“, включени в Приложение 1 към Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в Институт по обща и неорганична химия. От представената от д-р Велинова справка се вижда, че тя превишава минималните изисквания и специфичните изисквания на ИОНХ по всички показатели, като общият брой точки от материалите за участие в конкурса е 639 при минимални изисквания 500.

#### **4. Научни и научно-приложни приноси**

- *Научни приноси*

Научните изследвания, с които д-р Велинова участва в конкурса, са изцяло в областта на хетерогенния катализ и са свързани с търсенето на нови решения за обезвреждане на отпадни газове, съдържащи ЛОС, както и с разширяване обхвата на изследванията върху ефективни метални и оксидни каталитични системи с потенциал за решаване на важни екологични проблеми.

Основните научни и научно-приложни приноси на кандидата са свързани със синтезиране и охарактеризиране на нови активни материали като катализатори за пълно окисление на ЛОС с акцент върху приложението на инструментални методи за охарактеризиране и определяне на адсорбционните и окислително-редукционни им свойства и разработените в Лабораторията „Материали и процеси за опазване на околната среда“ математични модели за определяне вероятния механизъм на процесите на окисление. Те са детайлно описани в приложените Хабилитационна (в 4 от включените в справката публикации д-р Велинова е първи автор, а в 2 - втори) и Авторска справка, в които са синтезирани най-важните резултати от изследванията, с

които д-р Велинова участва в конкурса. Ще се опитам да обобща накратко най-съществените по мое мнение резултати и приноси, като акцентът ще бъде върху тези, в които кандидатката има водеща роля.

Всички изследвания са в пълен синхрон с основните приоритети на ЕС – Опазване на околната среда, Зелена енергия и Здравословен живот:

*1. Нанесени метални катализатори за окисление на ЛОС и опазване на околната среда:*

Активният компонент на изследваните катализатори съдържа паладии и платина, а като носители са използвани  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , волфрамати, зеолит тип ZSM-5 с различни съотношения Si/Al (23, 40 и 100), SBA-15, силициев диоксид, морденит и неръждаема стомана (Aluchrom VDM®) (публикации 1, 6, 11, 13, 14 и 17). Съставът на синтезираните катализатори варира в широк диапазон: Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатори, модифицирани с различни преходни елементи (Co, La, Ce, Ni, Mn), PtCeTi-SBA-15 и биметални Pt-Cu наночастици, нанесени върху морденит. В моделните реакции са подбрани проблематичните за окисление метан и пропан и е направен опит за преодоляване на един от основните недостатъци на използваните катализатори - ниската им термична стабилност.

В публикация 1 (д-р Велинова е първи автор, 23 цитата) е проведено комплексно изследване на поведението на моделната система Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. То включва данни за каталитичната активност, термичната стабилност, ефект на водните пари, устойчивост на SO<sub>2</sub> и приложимост на синтезирания материал като активна фаза при подготовката на монолитен катализатор за намаляване на емисиите от метан. Носителят е получен по зол-гел метода, а активният компонент е нанесен чрез пропиване. Условиата на експеримента са варирани в широки граници, включително и след термично стареене и в присъствието на SO<sub>2</sub>. Използван е широк набор от инструментални методи (азотна физисорбция, XRD, SEM/EDX, HRTEM, XPS, TPD, TPR и FTIR) за охарактеризиране на катализаторите. Установено е, че пълното окисление на метан върху Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> започва при температури над 240°C и T50 около 350°C, а присъствието на водни пари и серен диоксид води до повишаване на T50 с 40 до 110°C. Потвърдено е разбирането, че добавянето на La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> води до стабилизиране на катализатора, като предотвратява синтероването на гама-алуминиевия носител и агломерирането на паладия чрез образуването на смесена фаза La<sub>2</sub>PdO<sub>4</sub>. На основата на разработените в лабораторията математични модели е определен инхибиращият ефект на водните пари (повишено съотношение PdO/Pd) и е предположено, че реакцията на пълно окисление на метан протича по механизма на Марс-ван Кревелен. Направен е и опит за оценка на потенциала на системата за приложение в практиката чрез нанасянето и върху носител от неръждаема стомана (Aluchrom VDM®) под формата на единичен монолитен канал и са използвани модели за симулиране на изгарянето на метан от лабораторен мащаб до пилотни и пълномащабни адиабатични монолитни реактори. Основният извод от изследването е, че ефективността на Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> система може да бъде подобрена чрез оптимизиране съдържанието на Pd<sup>0</sup>, метода на нанасяне и допълнителна модификация на състава чрез добавяне на компоненти, които водят до свързването на SO<sub>2</sub> до сулфити

вместо сулфати.

Резултатите от направените изследвания са надградени в *публикация 6*, в която са представени резултати от изследването на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> катализатор за окисление на пропан. И в този случай е използван зол-гел методът за получаване на носител, съдържащ AlO(OH), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub> и следващо импрегниране с Pd-съдържащ разтвор. Установено е, че след провеждане на каталитичен тест специфичната повърхност намалява, а микроструктурата остава непроменена, като на повърхността на катализатора е установено наличие на паладий в по-висока степен на окисление Pd<sup>4+</sup>. Определен е порядъкът на реакциите и е направено предположение, че пълното окисление на пропан протича по механизма на Лангмюр-Хиншелвуд с адсорбция на пропан и кислород на различни видове активни центрове, дисоциативна адсорбция на кислород, при което водните молекули се конкурират с молекулите на пропана за адсорбция върху един и същи тип адсорбционни центрове. Отново е потърсена възможност за оценка на потенциала на синтезирания материал за практическо приложение чрез изследване на проба от Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, нанесена върху валцована неръждаема стомана, съдържаща Al (Aluchrom VDM®) и са използвани двумерни хетерогенни модели за симулиране на изгарянето на пропан от лабораторен реактор до пълномащабен адиабатичен монолитен конвертор.

В *публикации 2, 3, 5, 10, 13 и 16* са представени резултатите от синтеза и изследването на катализатори, съдържащи паладии или платина, нанесен върху различни носители (CuWO<sub>4</sub>, CaWO<sub>4</sub>, модифициран с различни преходни метали γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti-SBA-15 и морденит). Резултатите от публикация 3 са надградени в публикация 8, като и в двата случая вниманието е фокусирано върху разработването на катализатор за намаляване на емисиите на въглеводороди от C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Определено е че пробата, съдържаща Pd, има по-голям капацитет на адсорбиране на кислород върху повърхността в сравнение с чистите CuWO<sub>4</sub> и CaWO<sub>4</sub> и е изказано предположението, че паладият повишава редуцируемостта на металния оксид от носителя. *Публикации 2 и 5* са посветени на възможностите за въвеждане на катиони на преходни метали (Ni, Mn, Co) в системата Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установено е, че окислението на Pd върху Pd/MeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> е по-лесно от това върху Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В *публикация 10* е показано, че варирането на съдържанието на Pt<sup>0</sup> и TiO<sub>2</sub> на повърхността на Pt/Ti-SBA-15 катализатор и добавянето на Ce води до промяна на степента на превръщане на въглеводородите. В *публикация 16* е изследвана каталитичната активност на Pt, Cu и Pt + Cu катализатори, нанесени върху необработен и обработен с буферен разтвор на HF и NH<sub>4</sub>F морденит и е установена по-висока активност на третираните катализатори поради наличието на допълнителна порьозност, увеличаваща както активните повърхностни площи на материалите, така и достъпа до активни центрове, разположени вътре в порите на зеолита, в сравнение с тези на нетретираната изходна проба

## 2. Нанесени оксидни катализатори за окисление на ЛОС:

Тези изследвания попадат в традиционната за лабораторията тематика за опазване чистотата на атмосферния въздух и са посветени на получаването на катализатори, съдържащи преходни метали и/или редкоземни елементи, нанесени на индивидуални и композитни носители и тяхното каталитично поведение в процеси на окисление на

ЛОС. Активният компонент на изследваните катализатори съдържа оксиди на преходните метали кобалт, манган и желязо (смесени  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-MnO}_x$  оксиди,  $\text{Co-Ce}$  оксиди и  $\text{MnCoFeO}_4$ ), а като носители са използвани зеолит тип ZSM-5 с различни съотношения Si/Al (23, 40 и 100), SBA-15 и силициев диоксид.

В публикация 11, в която д-р Велинова е първи автор, е изследвано каталитичното поведение на  $\text{Co}$ -съдържащи ZSM-5 зеолити при реакция на пълно окисление на пропан. Установена е висока каталитична активност на  $\text{Co-ZSM-5}$  (Si/Al = 23), която е обяснена с по-висока редуцируемост в резултат на по-слабото взаимодействие на кобалтовия оксид с носителя. Предложен е Марс-ван Кревелен механизъм на реакцията на пълно окисление на пропан. Изследването е надградено в публикация 13, като обект на окисление е *n*-хексан, като е определен следния ред на активности:  $\text{Co-ZSM-5(Si/Al=23)} > \text{Co-ZSM-5(Si/Al=40)} > \text{Co-ZSM-5(Si/Al=100)}$ . За окислението на *n*-хексан върху всички катализатори е предложен Лангмюр-Хиншелууд механизъм (дисоциативна адсорбция на кислород, като реагиращият въглеродород и кислород се адсорбират на различни активни места). С цел намаляване на коксообразуването в публикация 17 е изследвано окислението на пропан и *n*-хексан върху  $\text{Co-ZSM-5}$  катализатори с различно съотношение Si/Al(23, 40, 50) след обработка на носителя с буферен разтвор на флуороводородна киселина и амониев флуорид. Постиганата е вторична мезопорьозност и подобряване на дифузията, в резултат на което е увеличена активността и е намалено образуването на кокс. В публикации 4, 7 и 9 са изследвани структурните и каталитични свойства на еднокомпонентни манганови, двукомпонентни  $\text{Mn-Ce}$  и  $\text{Co-Mn}$  катализатори, нанесени върху носител SBA-15 и силициев диоксид, а в публикация 15 - масивни катализатори на основата на  $\text{MnCoFeO}_4$ . Установено е, че:

- Фината дисперсия на манганов и цериев оксид и тяхното силно взаимодействие в каналите на SBA-15 води до образуването на трудно редуцируеми оксидни фази и по-ниска каталитична активност.
- По-високата каталитична активност на катализаторите с носител йерархичен макро-мезопорест силициев диоксид вероятно се дължи на намаляването на транспортните ограничения поради комбинацията от пори на две нива.

## 5. Внедрителска и експертна дейност

- *Участие в научни и приложни договори и проекти:*

Проектната дейност на д-р Велинова включва 11 научни проекти, 3 от които са представени за участие в конкурса (2 национални и един международен):

1. Проект Union II етап” (CVP\_09\_0003/2010), финансирани от МОН;
2. Проект КП-06-Н49/4, финансиран от ФНИ;
3. Международен проект Д01-272/02.10.2020 г., „Европейска мрежа върху химия на материали за чисти технологии“, финансиран от МОН по Национална програма „Европейски научни мрежи“.

- *Експертна дейност:*

Експертната дейност на д-р Велинова намира израз като:

1. Гост редактор на специален брой "Catalytic Combustion - From Laboratory Tests to Practical Applications" на списание Catalysts-MDPI;

2. Рецензент на 16 статии в престижни международни списания: Materials, Energies, Catalysts, Processes, Aerospace и Polymers;
3. Участие в среща „Наука за бизнес“ 3 (представен доклад).
  - *Учебно-педагогическа дейност*

Д-р Велинова е била ментор на трима студенти по програма „Студентски практики, Фаза 2. Участвала е и в организирането на посещение на ученици от СУ „Васил Левски, гр. Севлиево и Професионална гимназия по екология и биотехнологии, гр. София.

#### **6. Оценка на личния принос на кандидата**

Публикационната дейност на д-р Велинова започва през 2002 г. и е свързана с темаа на дисертационния и труд и тези публикации не са част от материалите по конкурса. В 5 от публикациите, представени за участие в конкурса, тя е първи автор, в 3 – втори, а в останалите – трети или след трети., което е признание за активното и участие в изследванията.

Всичко това ми дава основание да приема, че личният принос на д-р Велинова в представените за участие в конкурса материали е безспорен.

#### **7. Лични впечатления**

Не познавам д-р Велинова и нямам съвместни изследвания и публикации с нея и становището ми по участието и в конкурса е изградено изцяло върху представените материали и документи.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Документите и материалите, представени от гл. ас. д-р Ралица Велинова, отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и съответния Правилник на БАН, както и на специфичните изисквания на Институт по обща и неорганична химия към БАН. Кандидатката е представила достатъчен брой научни трудове, публикувани след материалите, използвани при защитата на ОНС „доктор“. В представените работи има оригинални научни приноси, като основната част от тях са публикувани в списания с импакт фактор, издадени от международни академични издателства. Всичко това ми дава основание да дам своята положителна оценка и убедено да препоръчам на Научното жури да изготви доклад-предложение до НС на ИОНХ за избор на гл. ас. д-р Ралица Христова Велинова на академичната длъжност „доцент“ в ИОНХ по професионално направление 4.2 „Химически науки“, научна специалност „Химична кинетика и катализ“.

13.09.2023 г.

**Изготвил рецензията: .....**  
(Проф. д-р Красимир Иванов)