

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-н Красимир Иванов Иванов - катедра „Обща химия“ на Аграрен университет - Пловдив, на материалите, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор“ в Институт по обща и неорганична химия, БАН

Със заповед № РД-09.80 от 04.07.2013 г. на Директора на Института по обща и неорганична химия, БАН (ИОНХ), съм определен за член на научното жури в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор“ в ИОНХ по професионално направление 4.2 „Химически науки“, научна специалност „Химична кинетика и катализ“, обявен за нуждите на лаборатория „Реактивоспособност на твърди повърхности“ на ИОНХ.

### 1. Общо представяне на получените материали

Единствен кандидат по конкурса за заемане на академичната длъжност „професор“, обявен в Държавен вестник бр. 53 от 18.06.2013 г. и в интернет-страницата на Института по обща и неорганична химия, е доц. д-р Антон Илиев Найденов. Представеният от д-р Найденов комплект материали на хартиен и електронен носител е в съответствие с член 19 от ЗРАСРБ, член 12 (3) от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в БАН и член 67 (1) от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в Института по обща и неорганична химия.

За участие в конкурса кандидатът е приложил общо 26 научни публикации, всички излезли от печат, 2 изобретения, 1 патент и всички необходими документи за участие в конкурс за АД „професор“ в ИОНХ.

### 2. Кратки биографични данни на кандидата

Доц. Найденов е завършил Висшия химико-технологичен институт – София през 1986 година със специалност „Технология на неорганичните вещества“. Започва работа като технолог в завод за печатни платки и хибридни интергрални модули, гр. Благоевград, а след една година печели конкурс за научен сътрудник III ст. в Централен институт по химическа промишленост – София. През 1990 г. преминава на работа в Институт по обща и неорганична химия и преминава всички етапи до хабилитирането му през 2003 г. През 1996 г. защитава докторска дисертация на тема „Хетерогенно-каталитично разлагане на озон и възможности за използване на тази реакция за обезвреждане на отпадни газове“.

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

- *Научни статии:*

В обявения конкурс доц. Найденов участва с 26 публикации, 20 от които в реномирани международни списания (общ импакт фактор 69.205), като 4 от тях са в *Catalysis Today*, 3 в *Applied Catalysis B: Environmental*, по 2 в *Journal of Materials Science*, *Applied Catalysis A: General*, *Chemical Engineering Journal*,

Catalysis Communications, Catalysis Letters и по 1 в Journal of Alloys and Compounds и React. Kinet. Mech. Cat. Четири от публикациите са в български и чужди специализирани списания и само 2 са в материали от международни конференции.

- *Отзвук в научната литература*

Общият брой забелязани цитати на публикации с участието на доц. Найденов е 729, от тях 376 по материалите, представени за участие в конкурса за професор. По данни на „Scopus“ индексът му по Хирш (h-индекс) е 15, с което надхвърля значително специфичните изисквания на ИК за избор на професор (h-индекс 10).

- *Участие в национални и международни научни форуми:*

За периода на конкурса работи с участието на доц. Найденов са представени на 10 международни и 7 национални научни форуми, между които VII Европейски конгрес по катализ, София (2005), VIII Европейски конгрес по катализ, Турку, Финландия (2007), Пета международна конференция по „Environmental Catalysis“, Белфаст (2008) и други.

- *Авторски свидетелства и патенти:*

Доц. Найденов е съавтор на 1 патент и 2 авторски свидетелства. Липсва информация за внедряване в практиката или заявен интерес. Това е лесно обяснимо предвид факта, че и трите изобретения са след 1990 г., когато връзката между химическата промишленост и научните институти беше почти напълно прекъсната.

ИОНХ не е регламентирал минимален брой научни публикации за придобиване на АД „професор“. Направената справка показва, че наукометричните показатели на продукцията на доц. Найденов значително надхвърлят специфичните изисквания на сродни институти и университети, публикувани в интернет.

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

- *Научни приноси*

Научните изследвания на доц. Найденов са в областта на обезвреждане на отпадни газове от CO, N<sub>2</sub>O и органични замърсители чрез разработване на нови високо технологични решения, целящи нискотемпературното провеждане на процесите. Характерна особеност в повечето от изследванията е стремежът към задълбочаване и обогатяване на знанията по отношение кинетиката и механизма на процесите, включително обогатяване на експерименталните методи за определяне на кинетичните параметри на реакциите и оценката им в условия, максимално близки до промишлените. Теоретичните разработки не са самоцелни и обикновено са подчинени на идеята за практическо приложение на създадените модели. Използуван е богат арсенал от физични и физикохимични методи за охарактеризиране на катализаторите - XRD, SEM, TEM, XPS FT-IR, TPR, AAS, DTA и др., което е позволило да се направят добре аргументирани изводи. Приложен е методът на „изчерпващото“ (depletive) окисление, което е

позволило да се направят убедителни заключения по отношение механизма на процесите.

Научните приноси са детайлно описани в приложената справка, съгласно която могат да бъдат групирани в 3 основни направления:

1. *Окисление на СО и пълно окисление на органични вещества;*
2. *Хетерогенно-каталитично разлагане на озон;*
3. *Каталитична редукция на азотни оксиди.*

Ще се опитам да обобщя накратко най-съществените по мое мнение резултати и приноси, като акцентът ще бъде върху тези, в които доц. Найденов има водеща роля.

Изучаването на процесите на пълно окисление е намерило отражение в публикации № 4, 5, 22 – 26. Изследвано е каталитичното окисление на СО, метан, етан, хексан, толуен и етилацетат върху голям брой индивидуални, смесени и модифицирани с благородни метали оксиди. Установено е, че:

- Методът на получаване на нанесените на  $\text{SiO}_2$  Co–Mn катализатори е от съществено значение за каталитичната им активност при окислението на хексан и етилацетат, като най-активни са образците, получени при едновременното нанасяне на металите. Прилагането на различни кинетични модели води до заключението, че процесът протича по различен механизъм върху еднокомпонентния кобалт и биметалните образци (23).
- Установена е изключително висока активност при окислението на СО върху  $\text{Au/TiO}_2$  (100 % окисление при стайна температура) и  $\text{Au/ZrO}_2$  катализатори, за съжаление бързо намаляваща с времето. Изследвани са причините за деактивирането на катализаторите и е установено, че адсорбцията на СО върху катализаторната повърхност води до образуването на карбонен слой, който се разрушава при повишаване на температурата. Агломерирането на златните частици обаче води до необратимо намаляване на активността.

Акцент във втората голяма група публикации с участието на доц. Найденов (№ 1-3, 6, 10, 11, 15, 16, 21) е търсенето на активни и стабилно работещи катализатори за хетерогенно-каталитично разлагане на озон. В това отношение оригинален принос е получаването и изследването на сребро съдържащи зеолити и мезопорести алумосиликати (6, 15, 16, 21). Чрез вариране условията на получаване и добавка на различни модификатори са синтезирани образци с много добър потенциал за практическото им използване при обезвреждането на съдържащи озон отпадни газове. Установено е, че:

- При съдържание на сребро в катализаторите 5 тегл. % най-най-висока активност е регистрирана при Ag-H-MCM-41-50 (100 % разлагане при стайна температура), докато при съдържание на 2 тегл. % сребро -  $\text{Ag/SiO}_2$ . Добавянето на церий към Ag-H-MCM-41-50 води до повишаване на активността на катализатора, което е обяснено с възможността церият да играе стабилизираща роля (15). В работа № 16 е задълбочено изследването на  $\text{Ag/SiO}_2$  и е установено, че в присъствие на озон на повърхността на катализаторите се образува смес от  $\text{AgO}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ . Съдържащият 5 % сребро катализатор показва изключително висока активност и стабилност и според авторите е с реален потенциал както за неутрализиране на отпадни газове, съдържащи озон, така и за каталитично изгаряне на ЛОС.
- В публикация № 21 е разширен съставът на активния компонент чрез модифицирането на Ag съдържащ зеолит ZSM-5 с Cu, Ce, и Zr. Установено е,

че каталитичната активност варира в много широки граници в зависимост от метода на получаване на образците. Като най-подходящ е оценен методът на импрегниране, а с най-ниска активност са катализаторите, получени при включване на активния компонент при синтеза на зеолита. Добавянето на втори метал води до частично понижаване на активността, като най-слабо е понижението при Се и най-силно - при Си. Най-активният от получените сребро съдържащи катализатори - 5Ag(Imp)-H(IE)-ZSM-5, показва 97% конверсия на разлагане на озон при стайна температура и висока обемна скорост ( $133000 \text{ h}^{-1}$ ), като запазва активността си практически непроменена в продължение на 6 часа.

- В публикации 2, 3, 10 и 11 е изследвана реакцията на хетерогенно-каталитично разлагане на озон върху катализатори, съдържащи манган, кобалт и мед и никел. Активността на нанесените манганови, кобалтови и медни катализатори (№ 2 и 3) е нестабилна и рязко намалява с времето. Допуснато е, че причината за деактивирането им е формирането на стабилни  $\text{O}_3^-$  групи, които блокират активната повърхност на катализаторите, както и присъствието на азотни оксиди при получаването на озона, водещи до необратима деактивация в резултат на образуване на стабилни нитрати. Нанесените на алуминиев оксид никелови и кобалтови катализатори, характеризиращи се със свръхстехиометричен кислород, показват много висока активност и стабилност в рамките на времето за експериментите по отношение разлагането на озон (100 % при стайна температура) и окисление на СО и изо-пропанол с озон (11). Високата активност по отношение окислението на ЛОС е свързано с образуването на комплекса  $\text{Ni}^{4+}\text{O}(\text{OH})_2$ .

Третата група публикации на доц.Найденов е посветена на един изключително актуален и значим процес - *каталитична редукция на азотни оксиди* (работи № 8, 12, 13, 17 – 20). Като основен принос в това направление считам резултатите от детайлното изследване на сребро съдържащи катализатори чрез използване на експериментална система за работа при нестационарни условия с редуване на окислителни и редукционни условия. В публикацията № 17 е изследван  $\text{Ag}/\text{BaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатор и е предложен механизъм на реакцията, който предполага натрупване на азотните оксиди върху каталитичната повърхност под формата на нитрити, които в окислителни условия се превръщат в нитрати с последващото разлагане на тези нитрати в присъствие на  $\text{C}_3\text{H}_6$  и образуване на карбонатни специи. Получените резултати показват, че катализаторите на базата на сребро имат по-висока устойчивост към въздействието на серен диоксид в сравнение с платиновите катализатори.

Идеята за търсене на алтернатива на благородните метали при обезвреждането на отпадни газове чрез селективна каталитична редукция върху оксидни катализатори е развита в публикации № 18 и 20. Обект на изследване са смесени Zr-Nb оксидни катализатори, а като редуктор е използван пропен. Установено е, че  $\text{Zr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$  притежава активност при сравнително ниски температури ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), което е обяснено с природата на органичните нитро-съединения, получени по време на реакцията. За оценка на перспективността за практическо приложение са проведени тестове в присъствие на серен диоксид (20). Установено е, че добавянето на ниобий (V) към циркониев диоксид води до образуване на твърд разтвор и потискане окислението на серния диоксид и образуването на  $\text{SO}_4^{2-}$  и като резултат по-голяма устойчивост на каталитичната отрова. Показано е, че ниски

концентрации на SO<sub>2</sub> (56 ppm) не водят до загуба на активност, а увеличаването им до 200 ppm води до намаляване на активността с 13 %, като този резултат остава непроменен в рамките на експеримента (5 часа).

В работа № 12 са проучени възможностите за регенериране на отработен трипътен катализатор за двигатели с вътрешно горене чрез термична обработка и третиране със солна киселина и е установено, че извличането на натрупаните в резултат на експлоатацията фосфор и сяра и освобождаването на голяма част от блокираните активни центрове води до повишаване на специфичната повърхност и активността на катализатора. Счита се, че получените резултати са принос към идеята за по-ефективно използване на катализаторите чрез различни форми на регенериране.

Изложеното по-горе показва, че доц. Найденов има оригинални приноси както в изследването на механизма и кинетиката на химичните процеси, така и в създаването на нови катализатори с потенциал за практическо приложение.

- **Внедрителска и експертна дейност**

*Участие в приложни договори и проекти:*

В периода след хабилитацията доц. Найденов е участвувал в 2 международни проекта:

1. „Определяне на скоростта на реакцията върху катализатори за пълно окисление - реакторни изпитания и тестове на катализатори за каталитично изгаряне” с Халдор Топсо, Дания. (2003, 2004-2013 г.);
2. Двустранен Българо-Македонски проект ДНТС/Македония 01/7/2011 – „Нови методи за синтез на перовските с каталитични свойства”.

Не съм запознат с работата по втория проект, но сравнително добре познавам сътрудничеството между ръководената от доц. Найденов група и един от световните лидери в производството на катализатори - Халдор Топсо и считам, че това е един от най-успешните научно-приложни проекти на ИОНХ. Ще си позволя да цитирам и част от отзива на един от генералните мениджъри на датската фирма Kurt Christensen: *“The group of Anton Naydenov has been an important partner for Topsoe in the development of environmentally benign solutions for industrial gas cleaning, and we are happy to continue our fruitful cooperation in the coming years”*.

Доц. Найденов е участвувал и в 2 проекта по линия на междуакадемични спогодби с Румъния и Сърбия, както и в 3 национални проекти със значително за нашите мащаби финансиране.

*Експертна дейност:*

Експертната дейност на доц. Найденов намира израз в активното му участие като:

- Рецензент на публикации в реномирани международни списания: Applied Catalysis B: Environmental, Topics in Catalysis, Catalysis Communications, Journal of Molecular Catalysis: A Chemical, Journal of Material Science, Journal of Hazardous Materials, Chemosphere;
- Рецензент на дисертационни трудове (2);
- Председател и член на научно жури за заемане на научни длъжности (4);
- Становища по дисертации на чуждестранни учени (3);

• Член на организационните комитети на III Международен симпозиум по хетерогенен катализ, Варна, 2008 г.

#### *Учебно-педагогическа дейност*

Доц. Найденов е ръководител е на двама успешно защитили докторанти и на един докторант, отчислен с право на защита, което е съществен принос към повишаване квалификацията на изследователите от ИОНХ.

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

Публикационната дейност на доц. Найденов започва през 1991 г. под ръководството на проф. дхн Д. Механджиев. В много кратък период от време (1992 - 95 г.) следват 4 публикации в реномирани международни списания (Ozone Science & Engineering, Appl. Catalysis, J. Mol. Catal), намерили изключително широк отзвук в световната научна общност (178 цитирания, основната част в най-авторитетните каталитични списания). В три от публикациите доц. Найденов е водещ автор.

В 2 от публикациите за участие в конкурса доц. Найденов е първи автор и в 9 – втори. Прави добро впечатление фактът, че в 8 от публикациите първи автори са негови докторанти. Към документите са приложени и 7 разделителни протоколи за общите научни трудове с проф. Т. Табакова, проф. В. Идакиев, проф. П. Стефанов, проф. Д. Ковачева, доц. С. Тодорова, доц. Т. Христозкова и доц. М. Стоянова, в които ясно и коректно е определен приносът на всеки от съавторите. Всички съавтори са единомдушни, че каталитичната част на публикациите, която е обект на оценка в настоящия конкурс, е дело основно на доц. Найденов.

Запознат съм с изискванията и критериите на лидерите в производството и изследването на нови катализатори и приемам като много висока оценка за личните качества на доц. Найденов подновяването на договорите с „Халдор Топсо“ в продължение на 10 години.

Всичко това ми дава основание да приема, че личният принос на доц. Найденов в представените за участие в конкурса материали е безспорен.

#### **6 Лични впечатления**

Познавам доц. Найденов от многогодишните ми научни контакти с ИОНХ и от множеството му научни прояви на различни форуми в България и чужбина. Впечатлен съм от неговата коректност, отзивчивост и готовност да откликне на всяка молба за съвет или съдействие при решаването както на чисто технически, така и на научни и експертни въпроси, свързани с изработването на уникални апаратури за изследване на каталитични процеси.

Като рецензент на конкурса за избора му за доцент съм запознат и с цялостното му развитие като научен работник, което ми позволява да направя комплексна оценка за професионалните му качества.

#### **7. Критични забележки и препоръки**

Безспорно доц. Найденов се е утвърдил като авторитетен и уважаван изследовател със сериозни научни и приложни приноси и в това отношение нямам никакви забележки или препоръки. Успешното съчетаване на теоретичните разработки с практическото им приложение заслужава уважение.

Бих се радвал, ако придобитият опит и знания намерят приложение и в българската химическа промишленост, което ще бъде принос към утвърждаване позициите на БАН и в частност на ИОНХ като водещи институции в реализирането на Националната стратегия за научни изследвани.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Документите и материалите, представени от доц. д-р Антон Найденов, 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 Института по обща и неорганична химия към БАН. Кандидатът в конкурса е представил достатъчен брой научни трудове, публикувани след материалите, използвани при защитата на ОНС „доктор“ и академичната длъжност „доцент“. В представените работи има оригинални научни и приложни 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 доц. д-р инж. Антон Найденов на академичната длъжност „професор“ в ИОНХ по професионално направление 4.2 „Химически науки“, научна специалност „Химична кинетика и катализ“.

17.10.2013 г.

**Изготвил рецензията:.....**

(Проф. д-тн Красимир Иванов)