

РЕЦЕНЗИЯ

върху материалите за присъждане на академичното звание „професор” по специалността „Технология на природните и синтетични горива” за нуждите на лаб. Химия на твърдите горива при ИОХ с ЦФ-БАН, обявен в ДВ бр.110/ 21.12.2013 г.

Кандидат: доц. д-р Мая Дачкова Стефанова-Петрова

Рецензент: проф. д-р Люцкан Атанасов Люцканов

1. Общ преглед на представените материали

След защита кандидатската (докторска) дисертация. Цялата научна кариера и научно развитие е в същата лаборатория и там е продължила до получаване на научното звание „доцент“, като постигнала развитие и разширяване на областта на научните си интереси и в качествено нова тематика.

По-долу ще бъдат разгледани последователно материалите и постиженията на кандидата, представени след присъждането на академичното звание „доцент“.

2. Представяне на кандидата

Доц. д-р Мая Дачкова Стефанова-Петрова е родена през 1949 г. в гр. София. Завършва през 1972 г. специалността «Химия и технология на текстил и кожи» във ВХТИ-София (сега ХТМУ). Дипломната и работа е в катедра «Органична химия» на тема «Полиуретанови лепила». През периода 1975-1979 е докторант в ВХТИ Катедра «Органична химия» и прави дисертация на тема: «Хумусни вещества от лигнити Марица-Изток». Като естествено продължение на дисертацията от 1979 и до сега работи в лаб. «Химия на твърдите горива» при ИОХ с ЦФ-БАН. Тя последователно работи, като научен сътрудник III ст. 1980/83, научен сътрудник II ст. 1983/85, научен сътрудник I ст. 1985/96г и като доцент (от 1996 г..).

3. Научна продукция

В конкурса доц. Стефанова се представя с общо **55** публикации, като има още **34** след избора ѝ за доцент, които не е представила. От цялата продукция в списания с импакт-фактор са **42, 26**; в други реферирани издания, в т.ч. международни списания без IF **7**, национални списания без IF **3**, международни поредици **1** и **1** под печат. Тя е самостоятелен автор в 4 публикации и една под печат /вече излязла/. Върху научната продукция са забелязани **общо – 450 броя** цитата, като **h-факторът е 12, а общия IF е 93. 533**. Освен това доц. Стефанова има **70** участия в национални и международни мероприятия с устни и постерни доклади.

Основната част от научната продукция на доц. Стефанова е върху намиране на връзка между растенията-въглеобразуватели (палеоботаника), диагенетичните изменения в хода на въглефикация (химия) и горене (екология). Изследванията са проследени по белези за палеорастителност ("биомаркери") и антропогенни остатъци от човешка дейност.

В цикъл изследвания е потърсена аналогия в поведението на въглища висок ранг, (C^{daf} 84-86%), спрямо калий, с това на ароматните въглеводороди. Приложени са няколко метода за получаване на въглищно-калиеви "йонни адукти": в отсъствие на солватираща среда; при наличие на преносител на водород; при условия осигуряващи преференциално заместване на водорода в C-H кисели центрове. За изясняване механизмите на реакциите са проведени изследвания с моделни съединения, в т.ч. ароматни въглеводороди и хетероатом съдържащите им аналози. Доказано е, че свободно екстрахируемата фаза е изградена от тритерпеноиди и полярните им производни с молекулна маса 300-400 а.е. при формиране на 3-4 цикли ароматни системи. Данните са експериментално потвърждение за съществуване на структурно подобие между екстрахируемата и неекстрахируема

фаза на въглищата. За охарактеризирането на разтворимите въглищни продукти е приложен широк набор от съвременни методи, в т.ч. NMR, DRIFT, GC-MS, HPLC, $\delta^{13}\text{C}$ изотопен анализ. Резултатите потвърждават значението на нековалентните асоциативни взаимодействия във въглища висок ранг, последните могат да бъдат приведени в разтворимо състояние при подходящото отслабване именно на тези взаимодействия. (Методът е приложим при анализ на асфалтени получени при втечняване на въглища и при анализ на тежки нефтени остатъци.) Статии: № 1, № 2, № 3, № 39, № 40, № 41.

В българските неогенски въглища с ниски технологични показатели все още е осезаема връзката растение въглеобразовател-продукт. Кислород съдържащи хомолози на терпани все още участват при структуриране на неогенски лигнити. Доказани са феноли и други основни полярни биомаркери за иглолистна растителност. Хопаните са указание за активна микробиална дейност при разграждане на палеорастителността и формиране на въглищата. Лупенон, лупеол са по-скоро биомаркери за широколистна растителност. Сески- и дитерпеноидите са характерни за съобществото в терциерското блато. Тези съединения могат да се посочат като основни палеоботанически остатъци на растенията-въглеобразователи, чрез които са проследими процесите в древното блато и е възможна реконструкция на палеообстановката. В екстрахируемите порции на хумусни вещества от различни находища регулярните изопреноидите от типа на фитан (Ph) и пристан (Pr) на този етап на диагенезис са все още свързани към макромолекулната фаза на въглищата и не се доказват в свободно екстрахируемите битумоиди. Доказани са *n*-алкани с разпределение характерно за висша наземна растителност, дитерпеноиди, тритерпеноиди, стероиди и продукти на диагенетичната им трансформация. Присъствието на фенолни абиетанови структури е химическо потвърждение за присъствието в торфището на кониферна растителност, което е потвърждение за участието на древните секвои

при формиране на Чукуровските лигнити. Доказва се, че въглефикацията е протекла в кислородна среда. Статии: № 5, № 7, № 19, № 21, № 23, № 27, № 31, № 49; № 50; № 54.

Регистрирано е подобие в разпределенията на редица хомоложни серии, в т. ч. алкани, алкан-2-они, алкохоли, мастни киселини, изолирани от макрофосила *Taxodium dubium* с това на екстракти от Чукуровски и Бобовдолски въглища. Подробно са изучени полярните дитерпеноиди. Доказани са феружинол, сужиол, хинохинон и други кетофеноли, които са биомаркери за растенията от фамилията *Cupressaceae*. Статии: № 26, № 29, № 43.

На база състава на липидните фракция са направени опити за реконструкция на палеообстановката в торфищата. За Бобовдолските въглища е определена преобладаваща иглолистна растителност, докато при Пирински въглища – преобладаваща е широколистната растителност. Забелязана е добра съгласуваност на геохимичните данни с петроложките наблюдения. Статии: № 28, № 38, № 55.

Палеохемотаксономия: В някои от пробите на изследвания профил на Станяански въглища масспектрално е регистрирана много висока концентрация на новото съединение А-норфриделин-8-ен-10-он, което се разглежда като продукт на фотохимична деструкция на фриделин. Съединението е предложено да се използва за оценка на палеообстановката в древното блато. Чрез него е възможно да се дефинират краткосрочни климатични цикли, периоди на засушаване и оводняване на палеблатото. Опитите за възстановяване на палеоклимата по данни от изследванията могат да се приложат и върху други обекти. Статии: № 24, № 27.

На базата на хопановите, хидрокси карбоновите киселини и стереоконфигурацията на мононенаситените карбоксилони киселини е оценена микробиалната активност през различните климатични

периоди. Регистрирани са нови съединения, в т.ч. бисхомохопаноиди с метилови групи в С и D цикли. Статии: № 20, № 22, № 25.

За първи път в национален мащаб е изследван състава на органичното вещество на проби от българската Антарктическа база. Доказано е, че седиментите са бедни на органично вещество и че последното е генерирано в редукиционна среда. Органичното вещество е достигнало висока степен на зрялост. Чрез разпределението на стераните е определена най-вероятната палеобстановка на формиране на органичното вещество. Статии: № 34, № 35, № 36, № 37.

Изготвена е качествена и количествена оценка на нефтогазоносната перспективност на Българката част на Тракийския басейн. Определено е съдържание на органично вещество, генетичния потенциал, както и степента на зрялост. В изследването се прави съпоставка на скалите с доказани генерационни свойства, тези от турската част на Тракийския басейн, които са в същия възрастов диапазон и със същата литографска характеристика. Статия: № 53.

Пиролизът в ток на водна пара е едностадийен процес на карбонизация и активация на изходните суровини. Получава се активен въглен, увеличава добива и се подобрява състава на течните и газообразни продукти чрез хидриране на формираните по време на хидропиролиза радикали. Статии: № 13, № 33.

Ниско съдържание на кумаринови структури при термохемолит потвърждават вече регистрирани особености за Маришки литотипи. Почти пълно отсъствие на покритосеменна растителност и умерено участие на тревиста растителност при изграждане на органичното вещество. Статия: № 52. Тези резултати са потвърдени и от данни получени по класическия метод за определяне на лигнин, чрез окисление с CuO. Фенолите, алдехидите, кетоните и киселините са от гваяцилов тип и потвърждават участието на иглолистната растителност. Статия: № 6. Посредством препаративен термохемолит

е установено, че в българските неогенски въглища и техни производни все още присъстват фенилпропанови единици, градивни елементи на лигнина. В зависимост от тяхното относително разпределение може да се определи типа растителност, която е формирала анализирания обект. Регистриран е широк спектър мастни кисели, в т.ч. моно- и дикарбоксилни, което доказва голямото значение на естерните връзки при изграждане органичната маса на въглищата. Установено е, че свободно екстрахируемите киселини и тези получени при термохимолит имат различен произход. „Свободните” киселини произхождат от наземната растителност, а „свързаните” имат по-скоро микробиален произход. В пиролизата се доказват и флаваноиди. Те или техни производни вероятно са участвали при изграждане органичната маса на въглищата. Статии: № 23; № 27; № 28; № 55.

Най-добри десулфуриращи резултати са получени при металиране с *n*-BuLi в присъствие на тетраметилетилен диамин (TMEDA) и последващ хидролиз. При тези условия се разкъсват сулфидни/дисулфидни мостови връзки и се освобождават фрагменти от органичната маса на въглищата подходящи за анализ. Статия : № 4.

По оригинален метод са определени формите на органичната сяра в различни геоложки обекти, в т.ч. въглища, маришки литотипи, хумусни вещества, брикети и др. Приложена е на маспектралната техника за анализ на продуктите в пиролизния редуциционен поток. В резултат на това, по-голям брой летливи в условията на TPR пиролиз сяросъдържащи съединения са качествено и количествено идентифицирани при използване на деутерирани сяросъдържащи стандарти. Статии: № 8, № 15, № 16, № 30, № 32, № 51.

Оценени са биодесулфуриращите ефекти, постигнати под действието на набор от микроорганизми. Предложен е нов метод за количествено определяне на елементна сяра във въглища. Направени са някои важни подобрения по отношение на AP-TPR техниката позволяващи да се приложи по надежден аналитичен подход, а именно

AP-TPR-TD-GC/MS чрез въвеждане на сяро-селективни сорбенти. Установени са предварителните обработки необходими за трансформиране на въглицата, техните серни форми и функционалности във вид, подходящ за микробиална атака и по този начин повишаване на биодесулфуризиращите ефекти и дейността на микро-организмите. Статии: № 9, № 10, № 11, № 12, № 18, № 30, № 42.

В димни газове получени при изгаряне на лигнити “Марица-Изток” в пилотна инсталация в кипящ слой и чрез използване на серии поглътители, качествено и количествено са доказани 7 от 12 полициклични ароматни въглеводороди приоритетни замърсители на околната среда съгласно международните стандарти на USEPA. ПАВ са доказани чрез флуоресценция и маспектрометрия.

Статии: № 14, № 44, № 45, № 46.

За първи път посредством маспектроскопия и вътрешен стандарт от набор деутерирани ПАВ количествено са определени следните ПАВ: флуорен, фенантрен, антрацен, аценафтен, аценафтилен, флуорантен, хризен, пирен, бензо/а/антрацен, бензо/а/пирен, инденопирен. Определено е общото съдържание на екстрахруеми ПАВ в летяща пепел от факелно изгаряне на Маришки въглища. Отделните ПАВ са сравнени с нормите за съдържанието им в български почви съгласно нормативен документ. Разпределението на ПАВ в летяща пепел по брой на ароматни пръстени е сходно, като в максимално количество са трициклените ароматни съединения, а в минимално петциклените. Статия: №. 48.

Изследвани са биогенни и антропогенни маркери в пепел и димните газове от изгаряне на Чукуровка лигнити в кипящ слой в лабораторна инсталация. Направено е заключение, че голямата част от продуктите не са типични продукти от изгаряне на въглища, а са се превърнали в летливи. Обсъден е вероятния им произход в димните газове. Статия: № 47.

Електронно лъчевата (ЕЛ) обработка на димни газове от изгаряне на въглища е доказана технология за понижаване на концентрациите на SO_2 и NO_x . Описани са стойности за десулфуризация от порядъка на 95%. Намалена е и стойността на бенз(а)пиреновия канцерогенен индекс. Най-ефективна е обработката за отстраняване на дву- и трицикленните ароматни въглеводороди. Същевременно е установено, че в хода на процеса се формират и две нови ароматни съединения с изразени канцерогенни/мутагенни свойства – бенз(а)антрацен и дибенз(а,h)антрацен. Обсъдени са възможните механизми за тяхното формиране. За първи път в световен мащаб бе определено количеството на ПАВ в твърдия продукт след ЕЛ обработка. Еднозначно е доказано, че съдържанията на ПАВ са в рамките на нормативно разрешените и продукта може да се използва за получаването на селскостопанска тор, след добавяне на P_2O_5 , K_2O и микроелементи. С това изследване се доказва още едно преимущество на ЕЛ технология, а именно, че е безотпадна и безопасна. Статия: № 17.

Знанията и опитът в областта на кандидатката очертават направления за бъдещи изследвания на методично и експертно ниво. Получената съвкупност от данни ще позволят да се направи критична оценка за състоянието на обектите, в т.ч. въглища и вместващите ги скали, седименти, почви, езерни и морски отложения и др., както и изготвяне на качествена и количествена оценка на нефтогазоносната перспективност на даден район по геохимични данни.

3. Научени проекти : Ръководител на научен проект финансиран от външни за България източници – **2 бр.** Участник в научен проект финансиран от външни за България източници – **1бр.** Ръководител на научни проекти финансирани от български източници **5 бр.** Участник в научни проекти финансирани от български източници – **4 бр.** Ръководител на проекти по ЕБР – **2 бр.** Участник в проекти по ЕБР – **3 бр.**

4. Лекции и семинари изнесени в чуждестранни университети 7 бр. в.т.ч. Франция – **5**; Полша -**1** и Украйна -**1**.

5. Преподавателска дейност: Часове лекции във ВУ – 30 часа;
упражнения във ВУ – 10 часа

6. Научен ръководител на докторант 1 бр.

7. Научен консултант: докторант 1 бр. Докторанти в Университета в Орлеан, Франция 2 бр.

8. Организационни умения и компетенции. Международна експертна дейност : а. Член на Редакционната колегия на списание *Fuel Processing Technology*; Гост-редактор *Int. J. Coal Geology*; б. Рецензент на статии: Общо – 35 бр. *Fuel*; *Fuel Proc. Tech.*; *Organic Geochemistry*; *Int. J. Coal Geology*; *J. Earth System Sci.*; *Marine and Petroleum Geology*; *Geology*. в. Експертна дейност на национално ниво: Член на Научно жури: Становище „Професор“; Рецензия за научна степен „Доктор на науките“; Рецензия „Професор“ и „Доцент“.

9. Участие в научни дружества: 3 в България 2 в чужбина

10. Член на организационен комитет III^{та} Нац. Конф. БДХВ с международно участие.

Общото впечатление след прегледа на научната продукция и другите дейности на доц. Стефанова е, че тя е изминала дълъг път на развитие след присъждането на научното звание «доцент» и значително е обогатила своята методична подготовка за решаване на по-сложни научни проблеми. Налице са взаимодействия с учени от други области за решаване на интер-дисциплинарни задачи. Тя напълно покрива изискванията за заемане на академичната длъжност «професор» на Правилника на ИОХ с ЦФ-БАН за прилагане на Закона за развитието на академичния състав.

София,

04 Април 2014 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:

(проф. д-р. Люцкан Ат. Люцканов)