

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Стела Иванова Минковска-Додова, Институт по катализ-БАН,

член на научно жури със заповед № РД 09-54/16.7.2021 г. на Директора на ИК-БАН,

относно дисертационния труд на Петя Ангелова Каракашкова

на тема: **„Приложение на озона за частично и пълно окисление на циклохексан и неговите кислород съдържащи производни. Реакции на озон с органични съединения в течна фаза”,**

представен за присъждане на образователната и научна степен „Доктор” по професионално направление 4.2.Химически науки (Химична кинетика и катализ)

Представените от Петя Ангелова Каракашкова дисертационен труд, автореферат и комплект документи са в съответствие с изискванията за придобиване на научната и образователна степен доктор, отразени в ЗРАСРБ, Правилника за приложение на ЗРАСРБ и Правилника на за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности на Институт по катализ-БАН.

Общо представяне на докторантката

Петя Ангелова Каракашкова е родена през 13.04.1988 г. в гр. Разлог. Висшето си образование завършва в СУ „Св. Климент Охридски“ през 2011 г. с ОКС „бакалавър” по специалност „Химия”, а през 2013 г. придобива магистърска степен по „Медицинска и фармакологична биофизикохимия”. През 2013 г. е зачислена като редовен докторант в Института по катализ с научни ръководители проф. дн Славчо Раковски и доц. д-р Методи Аначков. През 2016 г. е отчислена с право на защита, а от 2018 г. е назначена като асистент в Институт по катализ-БАН.

На заседание на колоквиума на Института по катализ от 27.07.2021 г. беше обсъден дисертационния труд и беше предложено разкриване на процедура за неговата защита за присъждане на ОНС „Доктор”.

Актуалност на тематика и целесъобразност на поставените цели и задачи

Дисертационният труд представя научни изследвания в актуална и перспективна научна област, свързана с приложението на съвременни окислителни процеси за почистване на отпадни води от органични замърсители. Основен акцент на работата е приложението на озона както за разрешаване на важни екологични проблеми, така и за получаване на ценни органични суровини за индустрията. Другият евтин и ефективен метод за пречистване на замърсени води от вредни органични съединения, фотокатализата, е използван в комбинация с озон, което води до повишаване на скоростта на фотокаталитичното окисление. Изборът на циклохексан и неговите производни като моделен замърсител се основава на неговата значимост в различни химични производства.

Цел на настоящата дисертация е детайлното изследване на различните стадии на окисление на циклохексана, като специално внимание е насочено към на възможностите за получаване на ценни кислородсъдържащи продукти, посредством частично окисление на циклохексан и негови производни и на утилизирането на различни отпадни продукти от озонизирания посредством използването на т.н. съвременни окислителни процеси с участието

на озон. Конкретните задачи за постигането на поставената цел са ясно, методически и логически дефинирани. Подходът следва кинетични изследвания и охарактеризиране на реакционните продукти.

Изследванията в дисертационния труд продължават една утвърдена вече тематика на научните ръководители на дисертантката в областта на химията на озона. Получените резултати могат да се определят като успешен опит да докажат получените до момента теоретичните изводи със съвременни методи за изследване.

Преглед на дисертационния труд и получените резултати

Дисертационният труд е написан на 96 страници и съдържа 28 фигури, 6 таблици и 6 схеми. Цитирани са 130 литературни източника, като голяма част от тях са публикувани след 2010 г. Дисертацията се състои от следните логически свързани части: увод, литературен обзор, цел и задачи, експериментална част, резултати и обсъждане, изводи.

Литературният обзор е структуриран в няколко части, като в началото е направен подробен преглед на получаването, физичните и химичните свойства на озона. Детайлно са представени реакциите на взаимодействие на озона с алкани, алкени и кислородсъдържащи производни на въглеродородите в течна фаза. Обстойно са разгледани съвременните окислителни процеси като алтернатива при очистването на замърсители и токсични отпадъци с цел минерализирането на замърсителите. Отделна глава е отделена на фотокатализата, като са описани предимствата на използването и в комбинация с озон. Направеният преглед на достъпната научна литература по темата на дисертацията показва, че докторантката умее компетентно и критично да анализира и обобщава получените до момента резултати. Всичко това е допринесло за ясно формулираните задачи за успешното изпълнение на целта на дисертационния труд.

В **експерименталната част** подробно е представена апаратурата за озониране в течна фаза, като подробно е описан използваният в дисертационния труд барботажен метод за определяне на кинетичните параметри на озонизиране на различни органични съединения. Основният недостатък на барботажния метод е необходимостта от внимателен подбор на хидродинамичните параметри и оптимизиране на реактора за осъществяването на кинетичен режим на работа. Подробно е описано фотокаталитичното окисление на адипиновата киселина, фотохимичното окисление с озон и използваната за целта апаратура. Използвани са съвременни методи за идентифициране на продуктите, като газова хроматография с мас-спектрален анализ, инфрачервена спектроскопия, както и анализатор за общ органичен въглерод (TOC). По този начин са изпълнени целите за придобиване на докторска степен, като докторантката от една страна е обогатила своите знания, а от друга страна е позволило постигането на поставените цели и получаването на оригинални научни резултати. В експерименталната част са описани методите за синтез на използваните катализатори за фотокаталитичното разлагане на адипиновата киселина, като е уточнено, че те са получени в Института по неорганична химия в Рига, Латвия, а изследванията с тях са проведени от дисертантката.

Получените **резултати** от научните изследвания са представени и обсъдени в **три основни раздела**: 1) Кинетика и механизъм на реакцията на озона с циклохексан в течна фаза 2) Кинетика и механизъм на реакцията на озон с циклохексанол в разтвор и 3) Фотокаталитично разграждане на адипинова киселина.

В **първия раздел** са представени изследвания свързани с определяне на кинетичните параметри на реакцията, като са идентифицирани и количествено определени реакционните продукти. Скоростната константа на процеса е определена като са използвани

концентрациите на озона при много ниска степен на конверсия на циклохексана, по-ниски от 0,03 %, като по този начин се изключва участието на вторични реакции. За определянето и са използвани стойностите на концентрацията на озона на изход от реактора, като за целта предварително е установена валидността на закона на Хенри при условията на експеримента. Охарактеризирано е влиянието на температурата върху стойностите на коефициента на Хенри. Стойностите получени са скоростната константа и активиращата енергия са в добро съответствие с литературните данни. За контролиране на кинетиката на реакцията при условията на експеримента, а именно много ниска степен на конверсия на циклохексана е дефинирано понятието „озонна конверсия на циклохексана“, като отношение на количеството на прореагиралия озон към количеството на циклохексана в барботажния реактор. Инфрачервената спектроскопия е използвана за изследване на различните функционални групи, които се образуват при озонолизата на циклохексана. За първи път сред продуктите на озонолизата е идентифициран и количествено охарактеризиран продукта дициклохексил, което показва, че стационарната концентрация на циклохексилните радикали в реакционната смес е значителна. Предложена е ревизирана схема на реакцията на озона с циклохексана в течна фаза.

Във **втория раздел** са определени кинетичните параметри на реакцията на озон с циклохексанол в разтвор и са идентифицирани и количествено охарактеризирани основните реакционни продукти. Получените стойности за скоростната константа и енергията на активация на реакцията са в добро съответствие с литературните данни. С инструменталните методи за анализ, газова хроматография с мас-спектрален анализ и инфрачервена спектроскопия, са идентифицирани и охарактеризирани основните продукти на реакцията, кетони, естери и киселини, като процентът на циклохексанона е 39.68 %. Получените данни показват, че киселините компоненти са на естерите на пентановата, 5-хлоропентановата, хексановата, циклопентанкарбоксилната киселина и адипиновата киселина като преобладаващо е количеството на дициклохексилния естер на адипиновата киселина (37 % от общия добив на естерите). Определено е съотношението кетони/естери - 53/47. Идентифицирането на значителни количества циклохексанон, циклохексил естер на 2-хлоро и 5-хлоропентанова киселина, може да се счита за доказателство за протичащи радикалови процеси с участието на тетрахлорметан. Направен е опит да се представи схема на механизма на озонолизата на циклохексанол в разтвор, в която са дадени идентифицираните продукти. Изказана е хипотеза, че термичната обработка на озонираните проби създава благоприятни условия за протичане на процеса на естерификация между циклохексанол и адипинова киселина.

В **третия раздел** са представени изследвания свързани с провеждане на фотокаталитични тестове за разграждане на адипинова киселина (продукт на озонолизата на циклохексан) при различни концентрации на замърсителя във воден разтвор с използване на катализатори на основата TiO_2 , модифициран с паладий и злато. Охарактеризирани са условията за фотокаталитично разграждане на адипиновата киселина в присъствие на озон и са установени оптималните условия. Експерименталните данни показват, че скоростната константа на окисление на адипиновата киселина в присъствие на модифицираните катализатори при облъчване с УВ светлина ($\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$) е по-висока спрямо тази на чистия TiO_2 , съответно 1.7 пъти за (Pd/TiO_2) и 2.3 пъти за (Au/TiO_2) . Аналогично е нарастването на скоростната константа при озониране на системата. Комбинираното използване на озонолиза и фотокатализа значително повишава скоростта на минерализиране на адипиновата киселина. Намерени са оптималните условия за минерализиране на продукта на реакцията на озонолиза на циклохексан адипинова киселина при фотокатализ в присъствие на озон. Установено е, че скоростната константа на реакцията при облъчване с по-късовълновото лъчение ($\lambda_{\text{max}}=254 \text{ nm}$) в присъствие на катализатор TiO_2 дотиран с Au и озон се повишава 2.5

пъти в сравнение с облъчване с $\lambda_{\max}=365$ nm. Това се обяснява с допълнителното генериране на HO• радикали под действие на озоновия радикал, както и в резултат на фотолиза на озона при облъчване с UV-C, 254 nm.

Основни приноси на дисертационния труд

Получените в дисертационния труд резултати представляват обогатяване на съществуващите научни знания в областта на химията на озона. Основните приноси на дисертационния труд могат да бъдат обобщени:

- Изучена е кинетиката на реакцията на озон с циклохексан в течна фаза и е установено, че озонолизата се подчинява на кинетично уравнение на реакция от първи порядък по озона и реагента. Определен е коефициента на разтворимост на озон в циклохексан (1.25 при 20 °C). Установена е валидността на закона на Хенри при условията на експеримента. Охарактеризирано е влиянието на температурата върху стойностите на коефициента на Хенри.
- Изучена е кинетиката на натрупване на циклохексанола, циклохексанона и дициклохексила при степени на конверсия на изходния субстрат по-ниски от 1 %. За първи път сред продуктите на озонолизата на циклохексан е идентифициран и количествено охарактеризиран продукта дициклохексил, получен при рекомбинацията на два циклохексилни радикала, което показва, че стационарната концентрация на циклохексилните радикали в реакционната смес е значителна.
- В резултат на получените експерименталните данни е предложена ревизирана схема на реакцията на озон с циклохексан в течна фаза. Стойностите получени за скоростната константа и активиращата енергия на озонолизата на циклохексан са в добро съответствие с литературните данни за разтвори на циклохексан в тетрафлорметан.
- Изучена е кинетиката на реакцията за озон с циклохексанол в разтвор и са определени скоростната константа и енергията на активация. Идентифицирани и количествено са определени продуктите на реакцията на озон с циклохексанол в разтвор - кетони, естери, киселини. Установено е, че 37 % от общия добив на естерите е от дициклохексилнов естер на хександиовата киселина.
- Установено е, че съвместното използване на фотокатализа и озониране значително повишава скоростта на минерализиране на адипиновата киселина.
- Получени са данни за повишаване на ефективността на модифицираните с Pd и Au TiO₂ (Degussa P25) катализатори при облъчване с UV светлина.
- Установено е, че скоростната константа на реакцията с участието Au/TiO₂ катализатор и озон при облъчване с UV светлина ($\lambda_{\max}= 254$ nm) нараства два и половина пъти, в сравнение с тази получена при облъчване с $\lambda_{\max}= 365$ nm.

Наукометрични показатели

Изследванията от дисертационния труд са обобщени в три научни публикации, които са индексирани от Web of Science или SCOPUS. Две от тях попадат в категорията Q4 (Bulgarian Chemical Communications), а другата е в списание с SJR. Резултатите са докладвани и на пет национални и международни научни форуми. В две от публикациите докторантката е втори автор. Убедена съм, че тя има основен принос в проведените изследвания, както и в интерпретацията на получените резултати. На една от работите са забелязани три цитата.

Автореферат

Авторефератът отразява обективно съдържанието на дисертацията, направен е според изискванията на съответните правилници и представя основните резултати получени в дисертацията. Пропуснат е списъка с цитатите и не е отразено участието на докторантката в научните форуми с резултатите от дисертационния труд.

Критични бележки и препоръки

Към дисертационния труд нямам съществени забележки. По отношение на представянето му могат да се направят няколко коментара. Има неточности при представянето на Фиг. 3.5, стр. 51, Фиг. 4.6, стр. 73, Фиг. 4.11, стр. 86, текста под фигура 4.10, стр. 85. При цитирането на литературата на някои места липсва година, а на други страници на работата.

По работата имам някои въпроси и препоръки:

- В дисертационния труд за първи път сред продуктите на озонолизата на циклохексан е идентифициран и количествено охарактеризиран продукта дициклохексил, но това е дискутирано само като натрупване на продукта, без да са получени данни за кинетиката на реакцията. Препоръчвам да се опита да се направи количествена оценка на скоростната константа на рекомбинация на двата циклохексилни радикала.
- Планирате ли в бъдеще да продължите и разширите изследванията по озонолизата на органични съединения представени в дисертационния труд?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд представя маг. Петя Каракашкова като задълбочен и перспективен млад изследовател с добри теоретични знания и експериментални умения в областта на химията на озона. Имам лични впечатления от докторантката като прецизен и старателен млад учен и съм убедена, че тя има основен принос в извършените изследвания и получените резултати. Дисертационният труд съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват принос в науката, екологията и химическата индустрия. Образователните и научните цели на дисертацията са изпълнени напълно и отговарят на изискванията на ЗРАСРБ, Правилника за неговото приложение и действащия Правилник за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности на Института по катализ - БАН.

Въз основа на гореизложеното, давам своята **ПОЛОЖИТЕЛНА** оценка на дисертационния труд на **маг. Петя Ангелова Каракашкова** и убедено препоръчвам на членовете на почитаемото Научно жури да и присъди образователната и научна степен **“доктор”** по професионално направление **4.2. Химически науки (Химична кинетика и катализ)**.

10.09.2021 г.

Рецензент:

/доц. д-р С. Минковска/