

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на маг.-хим. Петя Ангелова Каракашкова,  
представен за присъждане на образователната и научна степен „Доктор”  
по професионално направление 4.2.Химически науки (Химична кинетика и катализ)  
от проф. дхн Димитър Стефанов Тодоровски

Със Заповед № РД 09-54/16.7.2021 г. на Г-жа Директорката на Института по катализ на БАН съм определен за член на научното жури за защита на дисертационния труд на докт. 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**” за присъждане на образователната и научна степен „Доктор” по професионално направление 4.2. Химически науки (Химична кинетика и катализ). На първото заседание на Журито бях определен за рецензент.

### 1. Общо описание на представените материали

За участие в процедурата докторантката е представила документите, изисквани от чл. 26(1) на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Институт по катализ - БАН: автобиография; справка за положени изпити и получени кредити (от която се вижда, че изискванията съгласно Приложение 3 от споменатия Правилник са значително преизпълнени); дисертационен труд; автореферат; копия на 3 научни публикации, включени в дисертацията. Справка за точките по Приложение 1, към чл. 4 на Правилника не е представена, тъй като процедурата по защитата се провежда по ЗРАСРБ от 2010 г. Дисертантката е съавтор на други 4 публикации в областта на фотокатализа и на химия на озона и е участвала в 7 научноизследователски проекта.

### 2. Кратки биографични данни за дисертантката

Г-жа Петя Ангелова Каракашкова е родена през 1988 г. През 2011 г. завършва висше образование с ОКС „бакалавър” по специалност „Химия”, а през 2013 г. придобива магистърска степен по „Медицинска и фармакологична биофизикохимия”. От 2013 г. е докторант в Института по катализ с научен ръководител проф. дн Славчо Раковски и доц. д-р Методи Аначков. От 2018 г. г-жа Каракашкова е асистент в Института.

В заседанието си от 27.07.2021 г. Колоквиумът на Института по катализ предложи разкриване на процедура за защита на дисертационния труд за присъждане на ОНС „Доктор”.

### 3. Характеристика и обща оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на 96 страници, съдържа 28 фигури, 6 таблици и 6 схеми, показващи механизми на озонолитни процеси. Структуриран е в обичайните пет части (литературен обзор, цел и задачи, експериментална част, резултати и обсъждане, изводи и заключения). Цитирани са 130 литературни източника (поне 30 от тях публикувани след 2010 г.).

Дисертацията е свързана с дългогодишните изследвания на покойния проф. дн Сл. Раковски в областта на химията на озона.

Изследванията са развити в две основни насоки: (i) приложение на озона за частично и пълно окисление на циклохексан и на циклохексанол в течна фаза; (ii) установяване на възможностите за фотокаталитично разграждане на получаваната при окислението на циклохексана хександиова киселина във воден разтвор при използване на фотокатализатори на основата на  $\text{TiO}_2$ , модифицирани със злато и паладий, вкл. в присъствие на озон.

Ще отбележа някои от **характерните черти на дисертационния труд**.

**Тематиката на изследването** е актуална – прилагане на съвременни окислителни методи за пречистване на индустриални отпадъчни води. Основание за подбора на моделния замърсител – циклохексан и производните му – е значителното използване на циклохексана като суровина в редица химични процеси. В същото време реакцията на озона с циклохексанола в разтвор представлява интерес и от чисто химична гледна точка поради високата си селективност спрямо циклохексанон и значителния добив на дициклохексиллов естер на адипинова киселина.

**Оригинален елемент** е насочването на изследването, за разлика от голямата част от литературните данни, към относително по-ниски степени на конверсия на въглеродорода, с което се избягва образуването на вторични продукти.

**Литературният обзор** в дисертационната работа е колкото широк, толкова и целенасочен. Представени са химичните и физикохимични характеристики на озона, химичните основи на прилаганите в работата методи, вкл. методите за неговия анализ, методите на озонизиране и на фотокатализ.

Едновременно с това е направен критичен обзор на литературните данни, конкретно свързани с насоките на изследването - реакции на озон с въглеродороди, алкохоли, карбонилни съединения и киселини, резултатите от опитите за пълно окисление на въглеродороди и техни производни, химизма на процесите при фотокатализа в присъствие на озон.

**Целите на работата** се свеждат до: (i) детайлно изследване на кинетиката и механизма на озонизиране на циклохексан и циклохексанол; конкретизирано е, че предмет на изследване е образуването на първичните продукти на реакцията с циклохексан при много ниски степени на конверсия, а не цялостно описание на процеса на озонизирането; (ii) изследване на възможностите за достигане до пълно минерализиране на адипиновата киселина (като продукт на озонизирането на циклохексан) чрез  $O_3$ -подпомогнат фотокаталитичен процес. **Задачите на работата** са конкретно формулирани.

**Експерименталната работа** е значителна по обем, има комплексен характер като включва прилагане на методи за синтез, редица разнообразни техники за анализ и охарактеризиране (вкл. много полезната в изследването газова хроматография с мас-спектрален анализ) и изпълнение на сложни експериментални процедури. Изпълнена е прецизно, с отчитане на редица фактори, влияещи на процесите (вкл. масопеноса и хидродинамиката, дифузионните ограничения, ефекта на закъсняване), и е описана детайлно.

В дисертацията няма данни за характеристиките на използваните фотокатализатори, които са от много съществено значение за тяхната ефективност. Но такива изследвания са проведени и в работата [Bulg. Chem. Commun. 49, Special Issue L (2017) 30-37], включена в дисертацията, са представени резултатите за фазовия състав, специфичната повърхност и морфологията на образците, вкл. за особено съществения дисперзитет.

**Интерпретацията на резултатите** е обстойна и внимателна. На тази основа са предложени обяснения на някои от наблюдаваните ефекти, направени са сравнения с литературни данни за подобни обекти. и, където е възможно, са предложени схеми на механизма на процесите.

#### 4. Някои резултати от дисертационния труд

- Установени са кинетиката и механизмът на реакцията на озона с циклохексан в течна фаза.

- Определена е скоростната константа на процеса и зависимостта ѝ от температурата при много ниска степен на конверсията на циклохексана, при която практически се изключва формирането на вторични продукти на реакцията.

- За целта са използвани стойностите на концентрацията на озона на изход от реактора като предварително е установена валидността на закона на Хенри при условията на експеримента и е определен коефициентът на Хенри за системата O<sub>3</sub>-циклохексан.

- За да се избегнат трудностите при изследване на кинетиката при много ниска степен на конверсия на циклохексана е дефинирано понятието „озонна конверсия на циклохексана“.

- Изследван е механизъмът на реакцията на озона с циклохексан.

- Продуктите на озонолизата на циклохексана са известни от предишни изследвания. В дисертацията са показани кинетичните криви на образуването на циклохексанол, циклохексанон и дициклохексил. Установени са зависимостите на концентрацията на реакционните продукти от температурата и от изходната концентрация на озона.

- Предложена е схема на процесите на озонолиза на циклохексан при много ниски степени на конверсия. Особен интерес представлява идентифицирането на дициклохексил между реакционните продукти.

➤ *Установени са кинетиката и механизма на реакцията на озон с циклохексанол в разтвор.*

- Установена е кинетиката на озониране на тетрахлорметанов разтвор на циклохексанол. Направен е извод за стехиометрията на реакцията между озона и циклохексанола. Потвърдени са литературни данни за стойностите на скоростната константа и на активиращата енергия на реакцията.

- Идентифицирани и количествено определени са по-значимите реакционни продукти.

- Установеното образуване на значителни количества циклохексанон и циклохексилови естери се интерпретира като доказателство за протичащи радикалови процеси с участието на тетрахлорметан.

- Предполага се, че различието между резултатите, получени в дисертацията и публикувани в други източници се дължи на образуването на солна киселина (в резултат на участието на CCl<sub>4</sub> в реакцията), катализираща взаимодействието между органични киселини и алкохоли.

- Изказано е предположение за ролята на пероксидни продукти във формирането на установените естери.

- Представена е схема на механизма на озонолизата, обясняваща образуването на идентифицираните в дисертацията продукти.

- Изказано е предположение, че термичната обработка на озонираните проби благоприятства протичането на естерификационен процес между циклохексанол и адипинова киселина.

➤ *Намерени са условията за фотокаталитично разграждане на адипинова киселина при използване на TiO<sub>2</sub>, дотиран с паладий и злато при участие на озон.*

- Установена е ролята на дотирането на катализатора с Pd и Au, енергията на UV-лъчението и съдържанието на озон върху скоростните константи на фотокаталитично разграждане на адипинова киселина.

- Установено е нарастването на скоростната константа при облъчване с UV-A лъчение (365 nm) в присъствие на катализатори в реда TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, дотиран с Pd и TiO<sub>2</sub>,

дотиран със Au. Скоростната константата на реакцията, катализирана от Au/TiO<sub>2</sub>, е 2,3 пъти по-висока от тази при използване на чист TiO<sub>2</sub>.

- Нарастване на скоростната константа се наблюдава в същия ред при пропускане на O<sub>3</sub> в системата.

- Облъчването с по-късовълново лъчение (UV-C, 254 nm) в присъствие на катализатори TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, дотиран със Au, води до значимо (2,5 пъти в последния случай) повишаване на скоростните константи и степента на минерализация на адипиновата киселина. Ефектът 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-светлина с тази дължина на вълната.

• Установени са оптималните условия за провеждане на фотокаталитичния процес в присъствие на озон.

## 5. Основни приноси на дисертационния труд

**Основните приноси** на дисертационния труд биха могли да се обобщят така:

1. Обогатени са знанията за стойностите на коефициента на Хенри за системата O<sub>3</sub>-циклоалкани като са установени стойностите на разтворимостта на озон в циклохексан в температурния интервал 10-41 °C.

2. Получени са нови знания за кинетиката на реакциите на озона с:

а) циклохексан в течна фаза при ниска степен на конверсия на циклохексана, изключваща образуването на вторични продукти като са установени кинетичните характеристики на образуване на циклохексанол, циклохексанон и дициклохексил;

б) циклохексанол в разтвор в CCl<sub>4</sub> и е направен извод за стехиометрията на реакцията между озона и циклохексанола.

3. Получени са нови знания за механизма на реакциите на озона с циклохексан и циклохексанол

а) Предложена е ревизирана схема на реакцията на озона с циклохексан в течна фаза като е показана значителната роля на циклохексилните радикали.

б) Идентифицирани и определени количествено са продуктите на реакцията на озона с циклохексанол в разтвор. Доказаното формиране на значимо количество дициклохексиллов естер на хександиовата киселина е един от най-съществените научни приноси на дисертационния труд.

4. Доказана е възможността за практически пълно разграждане на адипинова киселина чрез O<sub>3</sub>-подпомогнат фотокаталитичен процес.

а) Показана е положителната роля на дотирането на TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) с Pd и Au за повишаване на неговата ефективност при облъчване с UV-светлина.

б) Показан е синергизмът при прилагане на озон при фотокаталитичния процес при облъчване с UV-светлина и са установени оптимални условия на процеса на минерализация.

## 6. Публикации по дисертационния труд

Резултати от дисертационните изследвания са представени в три научни съобщения, публикувани през 2017-2020 г. в списание с импакт-фактор (Bulgarian Chemical Communications), както и в три съобщения (не са представени резюмета на последните) на национални и международни научни форуми. Забелязани са три цитата от чуждестранни автори на работите по озонизиране на циклохексана (2 цитата) и комбинирания фотокаталитичен озонизиране.

Публикациите са с 6-8 автори, което може да се очаква при подобни изследвания с интердисциплинарни елементи. Според мен личният принос на докторантката е напълно

достатъчен. Това се потвърждава и от факта, че в две от публикациите тя е втори автор, след един от научните ѝ ръководители.

## 7. Автореферат

Авторефератът (написан на 49 стр. и съдържащ 2 таблици, 18 фигури и 3 схеми) отразява пълно и точно основните резултати, представени в дисертационния труд.

## 8. Някои бележки

По оформянето на работата могат да се направят някои редакционни бележки: използване на десетична точка, не съвсем коректно представена Фиг. 3.5 (стр. 51), в единични случаи в списъка на цитираните публикации не е посочена годината на публикуване; следвало е да се посочи, че съдържанието на циклохексанол в изследваните разтвори е представено в обемни части.

По работата имам и някои въпроси:

Добре е да се дадат числови данни (редом с графичните, дадени на Фиг. 4.11 за съдържанието на общия органичен въглерод) за степента на минерализация на адипиновата киселина.

Каква е точността на определяне на количеството озон по площта на повърхността, затворена между определените криви?

Има ли макар и предварителни опити за изясняване на ефективността на фотокаталитичния процес с използване на озон при облъчване със слънчева светлина?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По отношение на **наукометричните показатели** дисертационният труд отговаря както на препоръчителните критерии при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности за професионално направление „Химически науки”, действащи при зачисляването на г-жа Каракашкова в докторантура, така и на изискванията съгласно Приложения 1 и 2 на действащия Правилник за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Институт по катализ - БАН.

Дисертационната работа е експериментално изследване на съществени за науката и практиката обекти, с елементи на интердисциплинарност. Получен е голям обем нова, внимателно интерпретирана информация, **съдържаща приноси** към изучаване на механизмите и кинетиката на озонизиране на циклоалкани и някои техни производни и приложението на комбинация от фотокатализ и озонизиране за разграждане на адипинова киселина.

**Образователните цели** на докторантурата са изпълнени изцяло. Докторантката е разширила и задълбочила познанията и уменията си за сложна експериментална работа, в приложението на набор от спектрални методи за анализ и охарактеризиране, развила е способностите си за активно участие в интерпретацията на експериментални данни.

На основа на гореизложеното, давам положителна оценка на проведеното изследване, постигнатите резултати и научни приноси и **предлагам на Научното жури да присъди на магистър-химик Петя Ангелова Каракашкова образователната и научна степен „доктор”** по професионално направление 4.2. Химически науки (Химична кинетика и катализ).

8.9.2021 г.

Рецензент:

проф. дхн Д. Тодоровски