

## СТАНОВИЩЕ

от доц. д-р Методи Първанов Аначков, Институт по катализ-БАН

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен  
„доктор“

професионално направление - 4.2. *Химически науки*  
научна специалност „Химична кинетика и катализ“.

**Автор: Петя Ангелова Каракашкова**

**Тема: „Приложение на озона за частично и пълно окисление на циклохексан и неговите кислородсъдържащи производни“**

**Научни ръководители:**

проф. дн Славчо Кирилов Раковски, Институт по катализ - БАН  
доц. д-р Методи Първанов Аначков, Институт по катализ-БАН

### **Общо представяне на процедурата и докторанта**

Със заповед РД-О9-54 от 16.07.2021 г. на Директора на ИК-БАН, съм определен за член на научното жури за осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема **„Приложение на озона за частично и пълно окисление на циклохексан и неговите кислородсъдържащи производни“** за придобиване на образователната и научна степен ‘доктор’ в професионално направление 4.2. *Химически науки*, научна специалност: „Химична кинетика и катализ“. Автор на дисертационния труд е Петя Ангелова Каракашкова – отчислена с право на защита докторантка от ИК-БАН.

Представеният от докторанта комплект материали е в съответствие с нормативните изисквания на Закона за развитието на академичния състав в Република България; Правилника за прилагане на закона за развитието на академичния състав в Република България; Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в БАН и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Институт по катализ.

### **Кратки биографични данни за докторанта**

Петя Ангелова Каракашкова завършва висшето си образование през 2013 г. в СУ „Св. Климент Охридски“, специалност „Медицинска и фармакологична биофизико-химия“, с образователната степен Магистър. След успешно положени кандидат-докторантски изпити през 2013 г. тя е зачислена като редовен докторант по специалност „Химична кинетика и катализ“ в Институт по катализ БАН. През 2016 г. е отчислена с право на защита. След отчисляването работи в ИК-БАН като химик и асистент по проблемите на кинетиката и механизма на реакциите с озон в течна фаза и фотокаталитичното окисление на органични замърсители с озон.

Личните умения на докторанта включват работа със съвременни компютърни програми и добро писмено и говоримо владеене на английски език.

### **Актуалност на тематиката**

Дисертационният труд на Петя Каракащкова разглежда две перспективни направления за приложението на озона в наши дни. Първото е свързано с използването му за получаване на ценни химични продукти. Най-характерното му свойство, високият окислителен потенциал от 2.07 волта, обуславя протичането на окислителните реакции с негово участие с високи скорости, при ниски температури и с висока селективност. Другото не по-малко важно направление е използването на озона за целите на екологията. Освен приложението му за дезинфекция на питейни води, като особено актуално се очертава и участието му в някои от така наречените съвременни окислителни процеси (СОП), които се основават на минерализиращото действие на силно активни радикали. Последните предизвикват разграждането на устойчиви замърсители без вторични замърсявания. Един от перспективните СОП процеси за пречистването на отпадни води, които съдържат следи от органични съединения е фотокатализата. Известно е, че скоростта на фотокаталитичното окисление може значително да се повиши при използването на комбинацията от фотокатализа и озон.

### **Познаване на проблема**

Уводът прави кратко, но убедително описание на проблемите и перспективите пред използването на озона в химическата промишленост и за екологични цели. В литературния обзор е направен преглед на строежа и свойствата на озона, а също така получаването му и методите за определяне на неговите концентрации и разтворимостта му във различни въглеводороди и разтворители. При анализа на химическите взаимодействия на озона в детайли са разгледани реакциите му в течна фаза и в разтвор с алкани, алкохоли, карбонилни съединения и киселини. Изучени са и най-разпространените видове съвременни окислителни процеси, като специално внимание е отделено на фотокатализата и предимствата от съвместното използване на фотокатализа и озон за минерализиране на различни замърсители.

Съдържанието на литературния обзор и направените от него изводи показват умението на докторанта да борава с научна литература и да прави критичен анализ на съществуващите данни.

### **Методика на изследването**

Въз основа на направения анализ на литературните данни е формулирана целта на дисертацията: детайлно изследване на различните стадии на окисление на циклохексана с озон и на пълното окисление на адипиновата киселина с използването на фотокатализатори и озон. За реализиране на основната цел са дефинирани няколко конкретни задачи: 1) Определяне на кинетичните параметри на реакцията на озона с циклохексан в течна фаза; 2) Охарактеризиране на реакционните продукти при ниски степени на конверсия на циклохексана; 3) Изследване на кинетиката на реакцията на озона с циклохексанол в разтвор, идентифициране и количествено охарактеризиране на основните реакционни продукти; 4) Изследване на пълното окисление на адипиновата киселина с използването на различни фотокатализатори и озон.

В експерименталната част подробно са разгледани особеностите на баротажния метод при определянето на кинетичните параметри на реакциите на озонизиране на

различни органични съединения,. За охарактеризирането на продуктите на частичното и пълното окисление на органични съединения в течна фаза и в разтвор са използвани съвременни методи като газова хроматография с мас-спектрален анализ, инфрачервена спектроскопия и анализатор на общ органичен въглерод (ТОС), които позволяват постигането на поставените цели и получаването на оригинални научни резултати.

Описаните в дисертацията изследвания са проведени на високо научно ниво, задълбочено и изчерпателно. Те имат интердисциплинарен характер и изискват задълбочени познания в различни области.

### **Характеристика и оценка на дисертационния труд и приносите**

Резултатите са оформени в три логично свързани глави, в съответствие с поставените задачи. Тълкуването на експерименталните резултати е съпроводено с обективна оценка на известните в литературата данни. Дисертационният труд е написан на добър език, а техническите грешки са малко. Представените фигури и таблици са добре оформени и позволяват лесно и бързо разчитане на информацията.

Като основни приноси могат да се посочат следните:

1. Определен е коефициента на разтворимост на озон в циклохексан. Охарактеризирани са кинетичните параметри на реакцията на озон с циклохексан в течна фаза. Изучена е кинетиката на натрупване на циклохексанола, циклохексанона и дициклохексила при степени на конверсия на изходния субстрат по- ниски от 1 %. Въпреки, че образуването на циклохексилни радикали фигурира във всички известни схеми на озонлизата, за първи път в литературата е идентифициран и количествено охарактеризиран продукт на рекомбинацията на два такива радикали – дициклохексил.

2. Определени са скоростната константа и енергията на активация на реакцията на озона с циклохексанол в разтвор. С помощта на газова хроматография с мас-спектрален анализ и инфрачервена спектроскопия сред продуктите на реакцията са идентифицирани кетони, естери и киселини. Определено е сумарното отношение кетони/естери = 53/47. Показано е, че киселинните компоненти на естерите се състоят от пентанова киселина, 5-хлорпентанова киселина, хексанова киселина, циклопентанкарбоксилна киселина и адипинова киселина. Установено е, че сред естерите преобладава дициклохексильовия естер на адипиновата киселина, като количеството му е около 37 % от общия добив на естерите.

3. Синтезирани са фотокатализатори на основата на  $\text{TiO}_2$ , модифицирани със злато и паладий. Установено е, че скоростните константи на окисление на адипиновата киселина на модифицираните катализатори, при облъчване с полихроматична светлина с  $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ , са по-високи спрямо тази на изходния  $\text{TiO}_2$  съответно 1.7 пъти за  $(\text{Pd}/\text{TiO}_2)$  и 2.3 пъти за  $(\text{Au}/\text{TiO}_2)$ . Съвместното използване на фотокатализатор и озон значително повишава скоростта на минерализиране на адипиновата киселина. Скоростната константа на реакцията с участието  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  катализатор и озон при УВ-А облъчване е  $3.8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , а при използване на УВ-С светлина – 2.5 пъти повече.

Освен чисто научен принос, представените в дисертацията изследвания имат и научно-приложно значение за: 1) получаване на кислородни производни на циклохексана в меки условия и с висока селективност; 2) синтезиране на фотокатализатори с висока ефективност в процесите на минерализиране на водни разтвори на адипиновата киселина.

### **Преценка на публикациите и личния принос на докторанта**

По темата на дисертацията са публикувани 3 статии в списания, които са индексирани от Web of Science или SCOPUS. Забелязани са и 3 цитата. Въпреки, че не са описани в дисертацията и автореферата, по темата на дисертацията са представени 5 устни и постерни доклада на национални и международни научни мероприятия.

Като научен ръководител мога да отбележа, че с изключение на някои инструментални анализи, всички експерименти са проведени лично от докторантката системно и с необходимата прецизност. Изцяло нейно дело е и обработката на опитните данни. Тя има и основен принос при обсъждането на резултатите и оформянето им в научни публикации.

### **Автореферат**

Представеният автореферат отразява обективно структурата и съдържанието на дисертационния труд. Пропуснат е списъкът с цитатите.

Нямам съществени забележки към дисертационния труд. Не е отразено участието на докторанта в различни научни форуми с материали по темата на дисертацията.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Дисертационният труд съдържа значими научни резултати и отговаря на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и критериите за придобиване на научни степени в ИК-БАН. Това ми дава основание да оценя **ПОЛОЖИТЕЛНО** представения за защита дисертационен труд.

Позволявам си да предложа на почитаемото Научно жури също да гласува положително и да присъди на **Петя Ангелова Каракашкова** образователната и научна степен **“доктор”** по научната специалност **„Химична кинетика и катализ“**.

07.09.2021 г.

Изготвил становището:

/доц. д-р М. Аначков/