

## А В Т О Р С К А С П Р А В К А

за научните и научно-приложни приноси на трудовете  
на гл. ас. д-р Ивайло Георгиев Танков, катедра „Химични технологии“, при ФТН  
Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас,

представени за участие в конкурс за заемане на академична длъжност „доцент“ по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Химична кинетика и катализ“ в Университет “Проф. д-р Асен Златаров”– Бургас, обнародван в „Държавен вестник“, бр. 95 от 16.11.2021 г.

Публикуваната научна продукция, с която участва кандидата в конкурса може да бъде строго отнесена към област на висшето образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Химична кинетика и катализ“.

Един от методите с най-широко приложение в индустриалната химия за получаване на ценни компоненти за фармацевтичната, парфюмерийната, хранително-вкусовата и нефто-химична промишлености е процесът естерификация. Последният е силно обратим и за изместване на равновесието по посока на реакционните продукти той се реализира в присъствие на киселинни катализатори. Най-голямо приложение като хомогенни катализатори намират силните протонни (минерални) киселини ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ) тъй като са евтини, достъпни и високо активни. Наред с предимствата, които притежават минералните киселини обаче, се открояват и съществени техни недостатъци: (i) изискват неутрализация и отмиване от продуктовата смес, в резултат на което се образуват отпадни води и (ii) разходът на катализатор е висок. Посочените недостатъци са причина за разработване на хетерогенни катализатори (зеолити, киселинни оксиди), които лесно могат да бъдат отделени от реакционната смес и напълно регенерирани. Ограничение при използването на хетерогенните катализатори е необходимостта от провеждане на процесите при високи температури за постигане на висока степен на превръщане на реагиращите вещества. Конверсията на реагентите в условия на хетерогенна катализа обикновено е по-ниска поради агломерация на активната фаза на повърхността на носителя.

Научните трудове, представени за участие в конкурса, са изцяло фокусирани върху получаване и охарактеризиране на нови активни и стабилни хомогенни и хетерогенни катализатори за естерификация. Синтезирани са следните хомогенни катализатори: пиридинов хидрогенсулфат (PHS), пиридинов дихидрогенфосфат (P2HP), пиридинов нитрат (PN), 4-амино-1H-1,2,4-триазолов нитрат (ATN) и 2-амино-1,3-тиазолов хидрогенсулфат сулфат

монохидрат (TAHSSM). На тяхна основа са получени хетерогенни системи (PHS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PHS/RHA, xPHS/AC и TAHSSM/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) чрез използване на носители с развита специфична повърхност – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, пепел от оризови люспи (RHA) и активен въглен (AC).

Физикохимичното охарактеризиране на получените катализатори включва широк набор от инструментални методи – рентгеноструктурен и рентгенофазов анализ, рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), инфрачервена спектроскопия (FT-IR), спектроскопия в ултравиолетовата и видима области (UV-vis), термогравиметричен анализ (TGA), диференциално сканираща калориметрия (DSC), адсорбционна порозиметрия (S<sub>BET</sub>). Каталитичната активност на синтезираните образци е изследвана в процесите на получаване бутилацетат и метилолеат (биодизел). На основа на представени механизми за протичане на процеса естерификация, са изведени математични модели за изследване кинетиката и термодинамиката на получаване на целевите продукти. Съществен дял от представените трудове заема квантово-химичен (DFT) анализ (изразен чрез кинетична и потенциална енергия на електронната плътност, повърхност на Хиршфелд, гранични и естествени молекулни орбитали, нековалентни взаимодействия, електростатичен потенциал, чисти атомни заряди) върху термичните и каталитичните свойства на образците като функция от тяхната молекулна геометрия, електронна структура и вътрешномолекулни взаимодействия.

Към този момент кандидатът има 33 публикации, 31 от които са публикувани в издания с импакт фактор (Web of Science) и импакт ранг (Scopus), и 2 в сборници от научни конференции, представени в Conference Proceedings в Thomson Reuters и/или Scopus. В 63.6% от публикациите кандидатът е първи автор, а в 15.2% втори. Броят на забелязаните цитати на публикациите по данни от Scopus е 136. Настоящата детайлна авторска справка е само върху декларираните общо 15 на брой научни публикации за участие в конкурса. Пет от посочените публикации са в показател В и десет – в показател Г. Всички декларираните публикации са в издания с импакт фактор (Web of Science) и импакт ранг (Scopus).

Показател	Научно списание (брой статии)	Година на публикуване	Индексиране
В4	<i>Catalysis Letters</i> (1 бр.)	2017	Q2; IF: 2.911; SJR: 0.754
		2018	Q1; IF: 4.681; SJR: 0.862
	<i>Journal of Molecular Liquids</i> (4 бр.)	2019	Q1; IF: 4.513; SJR: 0.849
		2020	Q1; IF: 4.513; SJR: 0.849
Г7	<i>Journal of Molecular Liquids</i> (3 бр.)	2021	Q1; IF: 6.165; SJR: 0.929
			Q1; IF: 6.165; SJR: 0.929
			Q1; IF: 6.165; SJR: 0.929
	<i>Journal of Molecular Structure</i> (3 бр.)	2019	Q2; IF: 2.011; SJR: 0.412
		2021	Q2; IF: 2.463; SJR: 0.450
2022		Q2; IF: 3.196; SJR: 0.470	

	<i>Fuel</i> (1 бр.)	2022	Q1; IF: 6.606; SJR: 1.560
	<i>Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy</i> (2 бр.)	2019	Q2; IF: 2.931; SJR: 0.574
		2020	Q2; IF: 3.232; SJR: 0.550
	<i>Thermochimica Acta</i> (1 бр.)	2018	Q2; IF: 2.236; SJR: 0.683

С оглед на специфичните цели на проведените от кандидата изследвания, трудовете и приносите към тях с научен и научно-приложен характер са групирани тематично в следните четири изследователски направления:

№	Тематично направление	Номер на публикацията
1	Получаване на нови йонни течности и изследване на техният състав и структура	[2], [3], [5-8], [11], [12], [15]
2	Анализ на повърхностни явления, протичащи при хетерогенизирани йонни течности	[5], [6], [13], [15]
3	Изследване кинетиката на термично разлагане на йонни течности	[5], [9], [14]
4	Изследване на нови йонни течности като ефективни катализатори за естерификация	[1-6], [10], [15]

## АНОТАЦИЯ И ОСНОВНИ НАУЧНИ ПРИНОСИ

### ***Тематично направление 1: Получаване на нови йонни течности и изследване на техният състав и структура***

Синтезираните PHS, P2HP, ATN, TAHSSM и PN образци са част от широк клас съединения, известни в литературата с термина „йонни течности“. Последните са комбинация от органичен катион и неорганичен (или органичен) анион. Йонните течности се характеризират с температура на топене до 100°C, почти нулево налягане на наситените пари и висока термична стабилност.

За изследване състава и структурата на получените йонни течности е използвана комбинация от инструментален и квантово-химичен анализ. Установено бе, че PHS, P2HP, ATN, TAHSSM и PN притежават циклична структура, следствие от формиране на вътрешномолекулни водородни връзки (N–H···O–S(P) и C–H···O–S(P)) между органичния катион (пиридинов ([H–Pyr]<sup>+</sup>), 4-аминотразолов ([4-am-1H-124-tr]<sup>+</sup>), 2-аминотиазолов ([tr(2-AT)]<sup>+</sup>) и неорганичния анион (хидрогенсулфатен ([HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), дихидроген фосфатен ([H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>), нитратен ([NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>). Структурният анализ на P2HP показва, че освен гореспомнатите вътрешномолекулни взаимодействия, съществува и водородна връзка между двата дихидрогенфосфатни аниона [публикация 11]. Що се отнася до йонната течност TAHSSM, наблюдаван бе значителен брой водородни връзки между аминокрупата и ароматния пръстен с координираната вода, сулфатния и хидрогенсулфатния аниони, а именно (N–

$\text{H})_{\text{am}} \cdots (\text{O}-\text{S})_{\text{s}}$ ,  $(\text{N}-\text{H})_{\text{thzl}} \cdots (\text{O}-\text{S})_{\text{s}}$ ,  $(\text{N}-\text{H})_{\text{am}} \cdots (\text{O}-\text{S})_{\text{hs}}$ ,  $(\text{N}-\text{H})_{\text{thzl}} \cdots (\text{O}-\text{S})_{\text{hs}}$  и  $(\text{N}-\text{H})_{\text{am}} \cdots (\text{O}-\text{H})_{\text{w}}$  [публикация 7]. Квантово-химичният анализ на кинетична и потенциална енергия на електронната плътност еднозначно разкри, че вътрешномолекулните връзки  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{S}(\text{P})$ ,  $(\text{N}-\text{H})_{\text{am}} \cdots (\text{O}-\text{S})_{\text{hs}}$ ,  $(\text{N}-\text{H})_{\text{thzl}} \cdots (\text{O}-\text{S})_{\text{hs}}$  и  $(\text{N}-\text{H})_{\text{am}} \cdots (\text{O}-\text{H})_{\text{w}}$  са строго електростатични по природа, докато  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{S}(\text{P})$ ,  $(\text{N}-\text{H})_{\text{am}} \cdots (\text{O}-\text{S})_{\text{s}}$  и  $(\text{N}-\text{H})_{\text{thzl}} \cdots (\text{O}-\text{S})_{\text{s}}$  притежават и частичен ковалентен характер.

Показано бе, че дължината на химичните връзки в изследваните образци нараства в реда:  $\text{O}-\text{H} < \text{N}-\text{H} < \text{C}-\text{H} < \text{C}-\text{N} \approx \text{C}-\text{C} < \text{S}-\text{O}$  [PHS, публикация 3],  $\text{O}-\text{H} < \text{N}-\text{H} < \text{C}-\text{H} < \text{C}-\text{C} < \text{S}-\text{O} < \text{C}-\text{S}$  [TAHSSM, публикация 7],  $\text{O}-\text{H} < \text{N}-\text{H} < \text{C}-\text{H} < \text{N}-\text{C} \approx \text{C}-\text{C} < \text{P}-\text{O}$  [P2HP, публикация 11],  $\text{N}-\text{H} < \text{C}-\text{H} < \text{N}-\text{O} < \text{C}-\text{C}$  [PN, публикация 12] и  $\text{N}-\text{H} < \text{C}-\text{H} < \text{N}-\text{O} < \text{N}-\text{C} < \text{N}-\text{N}$  [ATN, публикации 2 и 8]. С цел да бъдат обяснени разликите в дължините на връзките, бяха разгледани две основни причини – електроотрицателността и атомният радиус на елементите, участващи при формирането на тези връзки. Оказа се, че когато под внимание бъде взета електроотрицателността, редът на нарастване на дължината на връзките строго противоречи на получените експериментални и изчислени стойности. Така, степента на хибридизация на молекулните орбитали (директно свързана с атомния радиус на елементите) бе дефинирана като основна причина за наблюдаваната разлика в дължините на химичните връзки в PHS, P2HP, ATN, TAHSSM и PN.

Анализът на валентните и торзионните ъгли в структурата на синтезираните йонни течности показва наличие на фрагменти с различна молекулна геометрия. Детайлен анализ установи, че молекулната геометрия на хидрогенсулфатния (PHS и TAHSSM) [публикации 3 и 7] и дихидрогенфосфатния (P2HP) [публикация 11] аниони се доближава до идеален тетраедър. От друга страна,  $\text{SO}_4^{2-}$  (TAHSSM образец) и  $[\text{NO}_3]^-$  (PN и ATN образци) [публикации 2, 8 и 12] аниони се характеризират с V-образна (ангуларна) геометрия. В допълнение бяха забелязани следните особености: (i) фрагментите, формирани между органичния катион и неорганичния анион посредством водородни връзки притежават линейна геометрия и (ii) ароматният пръстен в структурата на PHS, P2HP, ATN, TAHSSM и PN има планарна геометрия.

Установено бе, че формирането на водородни връзки между органичния катион и неорганичния анион е причина структурата на PHS, P2HP, ATN, TAHSSM и PN да съдържа допълнително обособен вътрешномолекулен цикъл (освен ароматния), формиран между органичния катион и неорганичния анион), притежават ароматен характер. Квантово-химичният анализ показва, че причина за това е значително повишена поляризация на химичните връзки, участващи във формирането на цикъл между органичния катион и неор-

гачичния анион (следствие от взаимодействия  $N-H \cdots O-S(P)$ ,  $(N-H)_{am} \cdots (O-S)_s$  и  $(N-H)_{thzl} \cdots (O-S)_s$ ).

С помощта на анализирани по-горе йонни течности са синтезирани хетерогенни системи - PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [публикация 5], PHS/RHA [публикация 5] и xPHS/AC [публикация 15] - чрез процес на импрегниране на съответния носител с воден разтвор на йонна течност. За изследване текстурните характеристики на PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PHS/RHA и xPHS/AC бяха използвани два подхода: (i) анализирани на фазовия състав, специфичната повърхност и разпределението на порите по размер на чисти и модифицирани носители и (ii) изчисляване размера на частиците йонна течност, присъстващи на повърхността на носителя.

Резултатите показаха, че в носителя  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присъства фаза амониево-алуминиев сулфат (NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O) поради непълно превръщане на последния в корунд при температурата на наляване. Рентгеновият анализ установи, че RHA и AC са предимно с аморфна структура, но съдържат и известно количество кристална фаза, съответно CaCO<sub>3</sub> под формата на калцит и кристален графит.

Адсорбционно изотерми по азот при -196°C показаха, че немодифицираните носители  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (71 m<sup>2</sup>/g) и RHA (78 m<sup>2</sup>/g) притежават идентична специфична повърхност. Въпреки това, регистрираният общ обем на порите на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> бе над два пъти по-голям от този на RHA поради присъствие на повече мезопори при  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сравнение с RHA. За разлика от  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и RHA, AC показва значително по-развита специфична повърхност (864 m<sup>2</sup>/g), дължаща се на по-ясно изразеното съдържание на микропори. Модифицирането на носителите с йонна течност бе съпроводено със значително намаляване на специфичната повърхност поради запълване и/или капсулиране порите на носителя.

След импрегниране на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RHA и AC с воден разтвор на йонна течност (PHS) бяха забелязани значителни промени във фазовия състав на получените PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PHS/RHA и PHS/AC образци. В случая на PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> бе установено, че: (i) дифракционните пикове, съответстващи на NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O фаза в структурата на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не присъстват в рентгенограмата на PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (ii) последната съдържа пикове, показващи формиране на нови фази, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (iii) на повърхността на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присъстват агломерати от PHS частици (31.5 nm) и (iv) дифракционните пикове, характеризиращи  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фаза намаляват по интензитет. Що се отнася до хетерогенната система PHS/RHA, рентгенофазовият анализ показва отсъствие на калцит в структурата на модифицирания RHA носител и формиране на фаза от  $\alpha$ -кварц. За разлика от PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, присъствие на агломерати от PHS не бяха регистрирани на повърхността на RHA. Модифицирането на AC с различни количества PHS (8, 16, 32 и 66 тегл.%) доведе до: (i) понижаване интензи-

тета на дифракционния пик, свързан с кристален графит и (ii) нарастване на размера (от 6.3 до 14.8 nm) на повърхностно формираните PHS кристалити.

Доказателство, че частиците PHS на повърхността на RHA носител са значително по-диспергирани от тези на повърхността на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> беше получена и чрез изследване на образците PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PHS/RHA с помощта на спектроскопия в ултравиолетовата и видима области на електромагнитния спектър [публикация 5]. Резултатите показаха, че абсорбционните пикове, характеризиращи PHS в състава на PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> са по-интензивни в сравнение с тези, характеризиращи PHS в състава на PHS/RHA. Последното беше свързано с наличие на по-голям брой PHS частици на повърхността на RHA, отколкото на повърхността на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Наблюдаваните промени в текстурните свойства на чистите носители ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и RHA и AC) и получените на тяхна основа хетерогенни системи (PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PHS/RHA и PHS/AC) бяха отдадени на повърхностни взаимодействия, чиято природа ще бъде изяснена в следващото тематично направление.

#### ***Основни приноси в тематично направление 1:***

- За пръв път е синтезирана йонната течност пиридинов дихидрогенфосфат (P2HP) и е установена нейната молекулна геометрия.
- За пръв път е документирана ароматност на неорганичен анион в структурата на йонни течности.
- За пръв път са описани хетерогенните системи PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PHS/RHA и PHS/AC и са изследвани техните текстурни характеристики.

Изследванията в това направление получиха международен научен отзвук, отразен в 22 цитата за 3 години.

#### ***Тематично направление 2: Анализ на повърхностни явления, протчащи при хетерогенизирани йонни течности***

В настоящото тематично направление са описани явленията на граничната повърхност йонна течност-носител при хетерогенните системи PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [публикации 5 и 13], PHS/RHA [публикация 5], TAHSSM/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [публикация 6] и xPHS/AC [публикация 15]. Това бе постигнато чрез набор от инструментални методи за анализ – инфрачервена и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. За системата TAHSSM/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> беше използван комбиниран FT-IR/DFT метод за анализ на повърхностните явления.

Вибрационно-абсорбционния спектроскопски (FT-IR) анализ на немодифициран  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  носител показва наличие на инфрачервени ивици в интервала от 440 до 640  $\text{cm}^{-1}$ , дължащи се на Al–O вибрации в структури с октаедрично координиран алуминий ( $\text{AlO}_6$ ). Пиковите в региона 700-850  $\text{cm}^{-1}$  показваха присъствие на торзионни Al–O вибрации и вибрации, свързани с N–S взаимодействия в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Последното бе в съответствие с данните от рентгенофазовия анализ, където бе регистрирано наличие на  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  фаза в синтезирания носител. Допълнително потвърждение за присъствието на  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  бе получено чрез поява на инфрачервени ивици между 1000 и 1450  $\text{cm}^{-1}$ , дължащи се на вибрации на връзките S–OH, S=O и N–H ( $\text{NH}_4^+$ ). Наличието на адсорбирана вода на повърхността на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  носител беше детектирано посредством ивици при 1635 и 3418  $\text{cm}^{-1}$ .

Експерименталният FT-IR спектър на RHA носителя показва ивици, локализирани в интервалите 460-890  $\text{cm}^{-1}$  и 960-1230  $\text{cm}^{-1}$  поради вибрации на връзките Si–O–Si и Si–OH. Присъствието на калцит ( $\text{CaCO}_3$ ) в структурата на образеца (установено по-рано чрез рентгенофазов анализ) бе еднозначно потвърдено чрез поява на вибрационни ивици, показващи асиметрични (572 и 1424  $\text{cm}^{-1}$ ) и симетрични (873  $\text{cm}^{-1}$ )  $\text{CO}_3^{2-}$  деформации. Подобно на  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при RHA също беше регистрирано наличие на повърхностно адсорбирана вода.

Анализирайки инфрачервения спектър на AC, беше установено присъствие на различни въглерод-съдържащи функционални групи. Абсорбцията в интервала 550-650  $\text{cm}^{-1}$  бе индикация за присъствие на C–H структури. Инфрачервени ивици, локализирани между 1000-1110 и 1570-1740  $\text{cm}^{-1}$  бяха свързани съответно с C–O и C=O вибрации. Наличие на C–O–C вибрации беше установено посредством инфрачервена ивица при 1240  $\text{cm}^{-1}$ . Хидроксилни групи (O–H компонент) бяха наблюдавани в интервала 3300-3700  $\text{cm}^{-1}$ .

Вибрационните абсорбционни спектри на PHS и TAHSSM показваха ивици между 580 и 1240  $\text{cm}^{-1}$ , дължащи се на N–C, C–C, S–C, S–OH и S=O вибрации в ароматното ядро (пиридиново, тиазолово) и хидрогенсулфатния анион. Индикация за формиране на протониран пиридин (PHS образец) поради образуване на вътрешномолекулна водородна връзка ( $\text{N–H} \cdots \text{O–S}$ ) между ароматния пръстен и  $[\text{HSO}_4]^-$  бе появата на инфрачервени ивици между 1470 и 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Ивици, свързани с N–H и C–H взаимодействия в PHS и TAHSSM бяха регистрирани в интервала 2900-3330  $\text{cm}^{-1}$ .

Сравнителният анализ на FT-IR спектрите на чистите и импрегнирани  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и AC показва, че: (i) интензитетът на вибрационните ивици, характеризиращи S–O връзките в PHS и TAHSSM значително намалява, (ii) вибрационните ивици, съответстващи на Al–O връзки в PHS/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  са по-ясно изразени, в сравнение с тези в спектъра на немодифици-

рания носител, (iii) N–C и S–C ивиците в TAHSSM отсъстват в спектъра на TAHSSM/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (iv) тези на N–H в NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нарастват след импрегниране на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с PHS и (v) регистриращи C–O и N–C фрагменти на повърхността на xPHS/AC са по-интензивни, отколкото същите в спектъра на немодифициран AC и ненанесена йонна течност. В случая на PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, регистрирането на тези ефекти беше отдадено на повърхностни взаимодействия от типа Al–O–S и N–H···O–S. Компонентът O–S в посочените взаимодействия съответства на хидрогенсулфатния анион в структурата на йонната течност, а Al и N–H характеризират Al<sup>3+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> центрове в носителя. Що се отнася до TAHSSM/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образец, повърхностните взаимодействия бяха изразени чрез формиране на връзките Al–O–S и C(N)–H···O–Al. Компонентите C(N)–H съответстват на ароматното ядро в структурата на TAHSSM, а O–Al изразява повърхността на носителя. Кислородният атом, участващ при формирането на Al–O–S (TAHSSM/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образец) беше свързан с Al–O компонент от носителя или O–S компонент под формата на SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (или [HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) в йонната течност. При xPHS/AC взаимодействието анион-носител бе посредством връзките C–C···O–S и/или O=C···O–S.

Инфрарчервеният спектър на PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показва, че водородната връзка (N–H···O–S) между органичния катион и неорганичния анион в PHS е значително подтисната след импрегниране на носителя. Това беше индикация, че не само хидрогенсулфатният анион е отговорен за повърхностните взаимодействия между PHS и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а [H–Pyr]<sup>+</sup> фрагмент също има участие. Детайлен анализ на PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> установи формиране на връзки N–H···O–Al (N–H изразява ароматното ядро, а O–Al повърхността на носителя) на граничната повърхност йонна течност-носител. Подобни ефекти бяха регистрирани и в случая на TAHSSM/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, където бе предположено формиране на H(Al)–O–Al(H)···O–S връзки. Повърхностните взаимодействия с участие на пиридиновия пръстен в xPHS/AC образци са от типа C–N···C–C.

Вибрационният спектър на PHS/RHA показва, че интензитетът на ивиците, характеризиращи Si–O–Si връзките в RHA намалява значително. Нещо повече, те се припокриват с ивиците, съответстващи на S–O връзките в PHS. Освен споменатия понижен интензитет, ивици, показващи наличие на калцит в PHS/RHA не бяха регистрирани. Тези резултати са индикация за повърхностно взаимодействие (изразено чрез формиране на връзки Si–O–S) между PHS и RHA, съпроводено с разкъсване на Si–O–Si и Si–O–Ca връзки в структурата на RHA и потвърждават данните от рентгенофазовия анализ. Подобно на PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, интензитетът на ивиците, характеризиращи ароматното ядро в PHS, значително намаля след имобилизиране на йонната течност на повърхността на RHA. Това бе свързано с формиране на повърхностни взаимодействия от N(C)–H···O–Si.



За да потвърдим резултатите от рентгенофазовия и вибрационния анализ, повърхностните ефекти при немодифицираните носители и хетерогенните системи PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PHS/RHA и xPHS/AC бяха детайлно изследвани с помощта на рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Спектърът на немодифициран  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показва: (i) O-съдържащи компоненти със свързваща енергия 530.6 eV (O<sup>2-</sup> частици в структурата на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O), 531.7 eV (повърхностен кислород под формата на Al–O или SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) и 533.2 eV (O–H групи); (ii) Al<sup>3+</sup> частици (74.3 eV) в структурата на алуминий с октаедрична координация (AlO<sub>6</sub>) и (iii) дублет от пикове с максимуми при 170.1 eV (S 2p<sub>1/2</sub>) и 168.8 eV (S 2p<sub>3/2</sub>), съответстващи на SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> групи (под формата на NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O). XPS спектърът на PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показва: (i) поява на единствен пик, локализиран при 531.7 eV, (ii) слабо отместване на Al 2p пика на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (74.3 eV) към по-ниски свързващи енергии (74.1 eV) и (iii) идентична концентрация на O-съдържащи съединения на повърхността на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и (iv) значително нарастване на повърхностната концентрация на сяра. Установените промени бяха свързани с повърхностно PHS– $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> взаимодействие (Al–O–S и C(N)–H···O–Al), водещо до трансформация на NH<sub>4</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O в (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (показана чрез рентгенофазов анализ), и отлагане на SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> групи (под формата на [HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>).

XPS O 1s линията на RHA установи два типа O-съдържащи компоненти със свързваща енергия 530.6 eV (Ca–O в калцит) и 532.8 eV (Si–O–Si или Si–O–Ca). Присъствието на калцит в структурата на RHA носител, регистрирано чрез XRD и FT-IR беше потвърдено чрез поява на дублет от пикове с максимуми при 351.3 eV (Ca 2p<sub>1/2</sub>) и 347.6 eV (Ca 2p<sub>3/2</sub>), характеризиращи Ca<sup>2+</sup> йони в CaCO<sub>3</sub>. Импрегнирането на RHA с разтвор на PHS доведе до: (i) значително намаляване свързващата енергия (от 532.8 до 531.7 eV) на компонента Si–O–Si и (ii) отсъствие на пиковете (Ca 2p<sub>1/2</sub> и Ca 2p<sub>3/2</sub>), характеризиращи Ca<sup>2+</sup> йони под формата на калцит. Регистрираните ефекти отразяват формиране на значително количество Si–O компоненти в структурата на RHA поради разкъсване на Si–O–Si и Si–O–Ca връзки, следствие от повърхностно PHS–RHA взаимодействие (Si–O–S и N(C)–H···O–Si).

XPS C 1s анализът на AC носител установи набор от повърхностни въглерод-съдържащи компоненти със свързваща енергия 285.0 (C–C), 286.2 (C–O), 287.9 (C=O), 290.4 (O–C=O) и 292.6 eV (пик поради  $\pi$ - $\pi$  спрежение). Функционалните групи C–O, C=O и O–C=O в O 1s спектъра на AC бяха регистрирани съответно при 531.7, 533.5 и 535.6 eV. Модифицирането на AC с PHS показва, че с нарастване количеството на йонната течност, повърхностната концентрация на въглерод намалява, а тази на кислород нараства. Това бе отдадено на взаимодействия (C–C···O–S и/или O=C···O–S) с участие на функционални

групи от носителя и отлагане на кислород-съдържащи съединения ( $\text{HO}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ) по неговата повърхност. Последното бе потвърдено от наличие на дублет от пикове с максимуми при 169.9 eV ( $\text{S } 2p_{1/2}$ ) и 168.8 eV ( $\text{S } 2p_{3/2}$ ), и компонент със свързваща енергия 536.4 eV (O–H).

При сравняване на O 1s и C 1s спектрите на хетерогенните системи (PHS/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PHS/RHA и PHS/AC) беше установено, че повърхностната концентрация на кислород е значително по-висока от тази на въглерода. Това бе обяснено с перпендикулярно пространствено разположение на частиците PHS след импрегниране на носителите, при което хидрогенсулфатният анион се характеризира с по-ниска степен на екраниране в сравнение с тази на ароматното (пиридиновото) ядро.

### ***Основни приноси в тематично направление 2:***

➤ За пръв път са изследвани вибрационните отнасяния в йонните течности PHS и TAHSSM и получените на тяхна основа хетерогенни системи (PHS/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PHS/RHA TAHSSM/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и xPHS/AC).

➤ Изяснена е природата на повърхностните взаимодействия в PHS/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PHS/RHA TAHSSM/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и xPHS/AC като функция от природата на носителя.

➤ Установено е пространственото разположение на имобилизираната активна фаза на повърхността на носителя при хетерогенни системи PHS/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PHS/RHA и xPHS/AC.

Научните трудове в това тематично направление са публикувани през 2020–2021 година, но за [публикация 6] вече са забелязани два цитата.

### ***Тематично направление 3: Изследване кинетиката на термично разлагане на йонни течности***

Известно е, че областта на приложение на дадено вещество зависи от неговата термична стабилност. В този раздел от авторската справка е описано термичното поведение (топене и разлагане) на PHS [публикации 5 и 9], ATN [публикация 9], P2HP [публикация 9], PN [публикации 9 и 14], PHS/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [публикация 5] и PHS/RHA [публикация 5] в инертна среда (азот). За изследване термичната стабилност на посочените образци беше използвана комбинация от експериментални (TGA, DSC) и квантово-химични (повърхност на Хиршфелд, метод на нековалентни взаимодействия) подходи. Установено беше, че природата и степента на вътрешномолекулни взаимодействия оказват съществено влияние върху термичното поведение.

Профилите на йонните течности PN и ATN, регистрирани с диференциална сканираща калориметрия (DSC) показаха ендотермични пикове в интервалите 60-125°C и 200-250°C, дължащи се съответно на топене и термично разлагане на материала. Детайлно изследване на PN и ATN установи, че температурата на топене на PN (120°C) е значително по-висока от температурата на топене на ATN (64°C). Това беше отдадено на по-силно изразеното вътрешномолекулно водородно свързване (C–H···O–N) между ароматното ядро и нитратния анион в PN, отколкото взаимодействието N–H···O–N в ATN. За разлика от PN и ATN, ендотермични пикове с максимуми при 73 и 80°C (поради фазов преход твърдо → течно) бяха регистрирани съответно в DSC профилите на PHS и P2HP. Наблюдавано беше, че термичното разлагане на PHS започва при 250°C и завършва при 390°C (95% загуба на маса). Ендотермичен пик при същата позиция (390°C) бе регистриран и в DSC профила на P2HP образец. Последният обаче показва и допълнителен ендотермичен ефект при 660°C. Осезаемо по-ниските температури, необходими за топене на PHS и P2HP в сравнение с PN бяха свързани с намаляване силата на връзките в реда N–H···O–N > N–H···O–P > N–H···O–S, потвърждавайки данните от структурния (XRD) и повърхностен (XPS и FT-IR) анализи.

Термогравиметричният анализ (TGA) разкри, че пиридин-съдържащите йонни течности (PN, P2HP и PHS) търпят термично разлагане почти веднага след процеса на топене поради разкъсване на водородните връзки N–H···O–N > N–H···O–P > N–H···O–S с образуване на пиридин (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) и съответната протонна киселина (HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Като се има предвид, че температурите на разлагане на C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> са съответно 700, 200, 300 и 400°C, загубата на маса (изразена чрез TGA профила) беше отдадена на изпарение на отделения пиридин и разлагане на получената протонна киселина. Докато термичното разлагане на HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> доведе до образуване на вода и съответните газове (NO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>), разлагането на H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> бе двустепенно с формиране на пирофосфорна (H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, DSC пик при 390°C) и метафосфорна (H<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, DSC пик при 660°C) киселина [публикации 9 и 14]. В случая на ATN термичното разлагане беше съпроводено с формиране на аминотриазол и HNO<sub>3</sub>. Това показва, че загубата на маса в TGA профила на ATN включва разлагане както на HNO<sub>3</sub>, така и на ароматното ядро.

За да бъдат установени термодинамичните (енталпия на топене и разлагане,  $\Delta H$ ) и кинетичните (активираща енергия,  $E_A$ , и предекспоненциален множител,  $A$ ) параметри на термично разлагане на йонната течност пиридинов нитрат (PN), беше изследвана кинетиката на процеса при различни скорости на нагряване (5, 10, 15 и 20°C/min) [публикация 14]. Изчисляването на  $E_A$  и  $A$  беше осъществено с използване методите на *Friedman (FD)* и *Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)*. *FD* методът показва, че при степен на термично разлагане

( $\alpha$ ) от 10 до 90%  $E_A$  и  $A$  се изменят в граници съответно от 76 до 104 kJ/mol и от  $2.53 \times 10^6$  до  $1.42 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$ . Стойности в интервалите 84-112 kJ/mol и  $1.72 \times 10^5$ - $2.89 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$  бяха получени съответно за  $E_A$  и  $A$  по KAS метод. От друга страна, изчислената  $\Delta H$  за процесите на топене и разлагане бе съответно 17 и 139 kJ/mol. Ниските начални стойности на  $E_A$  (76 и 84 kJ/mol) и  $\Delta H$  (17 kJ/mol) показаха, че термичното разлагане на PN започва с разкъсване на слаби връзки и елиминиране на ниско кипящи компоненти. Последното напълно съвпадна с предложения механизъм на термично разлагане, включващ разкъсване на вътрешномолекулни водородни връзки (електростатични по характер) с формиране на  $C_5H_5N$  (т.к. 115°C) и  $HNO_3$  (т.к. 83°C). Високите стойности за  $\Delta H$  (139 kJ/mol) и незначителното изменение (4 kJ/mol) на активиращата енергия при  $60\% \leq \alpha \leq 90\%$  потвърждават, че термичното поведение на PN след разкъсване на връзките  $N-H \cdots O-N$  протича с разлагане на  $HNO_3$  [публикация 14].

Влиянието на носителя върху термичното поведение на йонните течности бе изследвано в случаите на PHS/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  и PHS/RHA [публикация 5]. TGA профилът на първия образец показва четири температурни области на загуба на маса, 40-90°C (3%), 120-200°C (4%), 210-320°C (5%) и 350-570°C (7%). Съответните DSC пикове бяха регистрирани с максимуми при 80, 175, 260 и 530°C. Първият етап на загуба на маса беше свързан с отделяне на физически адсорбирана вода, а вторият между 120 и 200°C показва разлагане на нанесената йонна течност. Сравнявайки TGA профилите на PHS и PHS/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  беше установено, че разлагането на йонната течност при хетерогенната система PHS/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  започва при по-ниска температура в сравнение с разлагането на чистата йонна течност (250°C). От друга страна обаче, загубата на маса (4%) при PHS/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  следствие разлагане на PHS е забележимо по-ниска от тази, регистрирана в TGA профила на ненанесената йонна течност (95%). С други думи, разлагането на PHS на повърхността на носителя ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) протича със значително по-ниска скорост от тази на разлагане на ненанесената йонна течност. Наблюдаваните ефекти бяха свързани с взаимодействие на граничната повърхност йонна течност-носител, изразено чрез формиране на връзки от типа  $Al-O-S$  и  $C(N)-H \cdots O-Al$ . Загубата на маса при 210-320°C в TGA профила на PHS/ $\alpha$ - $Al_2O_3$  бе свързана с дехидратиране и деамониране на  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  (присъстващ като фаза в състава на носителя) до  $Al_2(SO_4)_3$ . Последният търпи разлагане (350-570°C) с образуване на  $Al_2O_3$  и  $SO_3$ .

TGA анализът на PHS/RHA показва, че температурата на разлагане на PHS е идентична с тази, регистрирана в TGA профила на чистата йонната течност. Установено бе обаче, че загубата на маса (30%) в случая на PHS/RHA е три пъти по-малка от регистрираната за PHS (95%). Аналогично на хетерогенната система PHS/ $\alpha$ - $Al_2O_3$ , последното бе отдадено на повърхностните взаимодействия  $N(C)-H \cdots O-Si$  и  $S-O-Si$ . При сравняване на TGA

профилите на PHS/RHA и PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> беше установено, че температурата на разлагане на PHS при PHS/RHA е значително по-висока от тази на PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Това беше свързано с по-силното повърхностно взаимодействие между PHS и RHA (установено чрез XRD, UV-vis, FT-IR, XPS), водещо до формиране на фино диспергирани PHS частици на повърхността на RHA. От друга страна обаче, загубата на маса (4%) поради разлагане на йонната течност на повърхността на PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> е по-ниска от тази (30%) на PHS/RHA. Причина за това е, че фино диспергираните PHS частици по повърхността на RHA изискват по-малко количество топлина за разлагане, което понижава общата им термична стабилност по отношение на частиците PHS по повърхността на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### ***Основни приноси в тематично направление 3:***

- За пръв път е изследвано термичното поведение на йонните течности PHS, P2HP и PN и получените на тяхна основа хетерогенни системи (PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PHS/RHA).
- Установени са механизмите на топене и разлагане на образците като функция от степента на вътрешномолекулно водородно свързване и природата на носителя.
- За пръв път е изследвана кинетиката на термично разлагане на пиридинов нитрат.

Към момента на изготвяне на справката, декларираните в това направление публикации имат общо 4 цитата.

### ***Тематично направление 4: Изследване на нови йонни течности като ефективни катализатори за естерификация***

Настоящото тематично направление описва каталитичното поведение на чистите йонни течности PHS [публикации 1, 3 и 10], P2HP [публикация 1], ATN [публикации 2 и 10], TAHSSM [публикация 6] и PN [публикация 4 и 10] и хетерогенните системи PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [публикация 5], PHS/RHA [публикация 5] и PHS/AC [публикация 15] в процесите на получаване на бутилацетат и метилолеат (биодизел).

Установено бе, че каталитичната активност на чистите йонни течности в реакцията на естерификация на оцетна киселина с 1-бутанол, изразена чрез степента на превръщане, нараства в реда ATN (12%) < PN (24%) < P2HP (30%) < PHS (45%)  $\approx$  TAHSSM (43%). Идентична тенденция бе наблюдавана, когато ATN (5%) < PN (24%) < PHS (53%) бяха използвани за получаване на биодизел. Известно е, че естерификацията протича в присъствие на киселинен катализатор чрез образуване на активен комплекс (преходно състояние) от взаимодействието катализатор-субстрат. Така, за изясняване каталитичното поведение

на йонните течности в реакциите на синтез на бутилацетат (PHS, P2HP, ATN, TAHSSM и PN) и метилолеат (PHS, ATN и PN) бе извършен детайлен анализ на тяхната електронна структура (изразена чрез молекулен електростатичен потенциал, чисти атомни заряди, гранични молекулни орбитали, глобални и локални дискриптори за реактивоспособност). В допълнение беше изследвано и формирането на преходното състояние при получаване на бутилацетат в присъствие на PHS катализатор. От друга страна, силата на един киселинен катализатор зависи от способността му да генерира протон ( $H^+$ ). Това бе изследвано с помощта на експериментални (киселинност по Хамет) и теоретични (DFT) методи.

Резултатите показаха, че органичният катион/неорганичният анион в PHS, P2HP, ATN, TAHSSM и PN концентрира положителен/отрицателен електростатичен потенциал (ниска/висока електронна плътност). С други думи, органичният катион/неорганичният анион бяха идентифицирани като зони, характеризиращи нуклеофилната/електрофилна реактивоспособност на синтезираните образци. Въпреки това, детайлен анализ на чистите атомни заряди показва, че центърът с най-висок положителен заряд в структурата на PHS, P2HP и TAHSSM е водородният атом, свързан под формата на хидроксилна група в  $[HSO_4]^-$  и  $[H_2PO_4]^-$ . Що се отнася до ATN и PN, бе показано, че водородният атом, локализиран при азотния атом в ароматния пръстен притежава най-ниска електронна плътност (висок положителен заряд). Сравнявайки електронната плътност, локализирана върху гореспоменатите водородни атоми беше забелядано, че тя намалява в реда  $ATN (+0.430) > PN (+0.463) > P2HP (+0.469) > PHS (+0.476) \approx TAHSSM (+0.479)$ . Като се има предвид, че ниска електронна плътност (значителен положителен заряд) съответства на висока степен на киселинност, теоретично изчисленият ред на нарастване на чистите атомни заряди напълно съвпадна с експериментално регистрираната каталитична активност. Потвърждение за споменатия ред на нарастване на степента на киселинност бе получено и посредством определяне функциите на Хамет за PHS (1.62) > PN (1.84) > ATN (2.56).

За оптимизиране условията на получаване на бутилацетат и метилолеат бяха проведени изследвания относно влияние на съдържанието (5-15 тегл.%, спрямо масата на субстрата) на катализатора, началното молно отношение (1-15) между реагиращите вещества и температурата (30-80°C) на реакцията върху степента на превръщане на субстрата (оцетна или олеинова киселина). Подробен анализ бе проведен и върху кинетичните (скоростна константа, активираща енергия, предекпоненциален множител) и термодинамични (равновесна константа, енталпия, ентропия и енергия на Гибс на реакцията, енталпия, ентропия и енергия на Гибс на активация) параметри на реакцията.

Резултатите показаха, че с нарастване съдържанието на катализатор добивът на естер (бутилацетат или метилолеат) и скоростната константа на естерификация също нарастват

поради наличие на значителен брой активни центрове за превръщане на субстрата. Подобно бе и влиянието на температурата. Оказа се обаче, че при температури между 50 и 80°C конверсията и скоростта на естерификация нарастват с по-малки темпове, отколкото тези в интервала 30-50°C. Това беше свързано с факта, че при по-високи температури реакцията по-бързо достига химично равновесие. В резултат на това, нарастването на скоростната константа на правата реакция в интервала 50-80°C е по-слабо изразено, отколкото това между 30 и 50°C. Изследвайки влиянието на началното молно отношение на реагентите се установи, че оптималните му стойности за реакциите на получаване на бутилацетат или метилолеат са съответно 5 и 7. При стойности по-високи от посочените бе регистрирано достигане на критична концентрация на субстрата, водеща до намаляване степента му на превръщане и скоростта на естерификация поради „ефект на разреждане“.

Показано бе, че с нарастване температурата на реакцията, равновесната константа/енергията на Гибс на естерификация нараства/намалява. Това бе индикация, че получаването на бутилацетат или метилолеат е ендотермична реакция. Установено бе, че ентропията на активация е отрицателна величина, т.е. механизмът на формиране на бутилацетат и метилолеат включва образуване на активен комплекс. Теоретични изчисления разкриха, че формирането на преходното състояние е следствие от взаимодействие между активния център (водородния атом с максимален положителен заряд) на катализатора и кислорода под форма на C=O група в структурата на карбоксилната киселина.

Анализът на хетерогенните системи PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PHS/RHA и PHS/AC разкри, че каталитичното им поведение в реакцията на получаване на бутилацетат строго зависи от размера на частиците PHS на повърхностността на носителя. По-горе в изложението (*тематично направление 1*) бе показано, че размерът на частиците PHS намалява в реда PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (31.5 nm) > PHS/AC (14.8 nm) > PHS/RHA (не се регистрират) поради различно изразена степен на повърхностни взаимодействия (*тематично направление 2*). Посоченият ред предполага, че броят PHS частици, достъпни за превръщане на реагиращите вещества ще нараства, както следва: PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < PHS/AC < PHS/RHA. Последното напълно съвпадна с регистрираните добиви на бутилацетат, а именно 27% (PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 45% (PHS/AC) и 51% (PHS/RHA).

#### ***Основни приноси в тематично направление 4:***

- За пръв път P2HP, ATN, TAHSSM, PN, PHS/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PHS/AC и PHS/RHA са изследвани под формата на каталитични системи.
- За пръв път е показан механизъм на получаване на бутилацетат чрез формиране на активен комплекс с участие на йонна течност (PHS) като катализатор.

➤ На основа подробен кинетичен и термодинамичен анализ са установени оптималните условия за получаване на бутилацетат и метилолеат в присъствие на PHS, ATN и PN.

Към момента на изготвяне на справката, декларираните в това направление публикации имат общо 36 цитата.

20.12.2021 г.

гр. Бургас

Преподавател:



/гл. ас. д-р Ивайло Танков/